E 1446

CHIMINFORM DATA s.a.

decembrie 1992
vol. 43, pag. 757-852
Chem. Abs.:
RCBUAU 43(12)757-852(1992)

IN MEMORIAM

1 '93

REVISTA DE CHIMIE

FONDATA IN ANUL 1949

REÎNNOIŢI-VĂ ABONAMENTELE
LA PUBLICAŢIILE

CONSULTEZ LES PUBLICATIONS
ROUMAINES

REVISTA DE CHIMIE

materiale plastice

Destinate atît specialiştilor din cercetare cît şi celor care lucrează nemijlocit în producţie, revistele noastre, singurele publicaţii de acest gen din ţară, vor publica în continuare studii şi comunicări privind cercetarea ştiinţifică românească în chimie, aplicarea rezultatelor cercetării în producţie şi eficienţa acesteia teme de inginerie chimică şi de utilaje, precum şi o gamă bogată şi diversă de informaţii despre evoluţia chimiei pe plan mondial.

qui vous informent sur les derniers progrès realisés dans le domaine de la recherche, de la technologie chimique, de l'ingénierie chimique et de l'outillage chimique; de même, on y publie des problèmes concernant l'organisation scientifique de la production, la qualité des produits, l'élargissement des sortiments, des problèmes de perfectionnement et de spécialisation des cadres techniques. La rédaction peut envoyer, sur demande, la traduction intégrale des articles ou des résumés plus amples.

CHIMINFORM DATA

ABONAMENTE LA:
CHIMINFORM DATA S.A.: Bucureşti, Calea Plevnei, nr.139, sector 6
Telefon: (01)637-6500/22 sau (01)637-2593; Telefax: (01)312-3160
CONT VIRAMENT: 301.4507.01 la Banca Comercială Română, Fil. sector 6

ABONNEMENTS PAR:
CHIMINFORM DATA S.A. ROUMANIE-BUCAREST, 139,Calea Plevnei, secteur 6
Boîte Postale: 12-202; Télécopieur: +40 1 312-3160
BANQUE: B.C.R. Fil: Secteur 6, compte US$: 47.21.016.068
CÔUT D'UN ABONNEMENT: 144$-REVISTA DE CHIMIE, 60$-MATERIALE PLASTICE

PENTRU ANUL 1993

MINISTERUL INDUSTRIEI
Departamentul Industriei Chimice şi Petrochimice

MINISTERUL CERCETĂRII ŞI TEHNOLOGIEI

REVISTA DE CHIMIE

București ♦ România

ianuarie 1993
vol. 44, pag. 1-96
Chem. Abs.:
RCBUAU 44(1)1-96(1993)

COLEGIUL DE REDACŢIE

PETRU FILIP (preşedinte); MIRCEA TURTUREANU (vicepreşedinte)

FLORIN BADEA, EMIL G. BAIULESCU, VIRGILIU BĂNCILĂ, GHEORGHE BRANIŞTE, VALENTIN DUMITRU, MIRCEA GHEORGHIU, IONEL HAIDUC, VALERIU V. JINESCU, DUMITRU MARGHITA, ADRIAN MĂGUREANU, MIHAI MĂRCEAN, MIHAI MOŢOIU, MIHAI PARASCHIV, OLIVIU POPA, IOAN PREJMEREANU, RODICA VÎLCU, RADU VLĂDEA, ION ZGÎIA, PAUL GH. ZUGRĂVESCU

NELIA MIHĂILĂ (redactor şef); DOINA BARBOS (redactor de rubrică)

OSZÁGOS MŰSZAKI INFORMÁCIÓS KÖZPONT ÉS KÖNYVTÁR

1

C.I. SIMIONESCU	5-7	Academicianul Ilie G.Murgulescu în serviciul şcolii,ştiinţei şi culturii româneşti
R. VILCU	8-10	Ilie G.Murgulescu, o viaţă, un om , o operă
* * *	11-13	A VI-a Conferinţă de chimie fizică Din cuvîntul de deschidere la cea de a VI-a Conferinţă de Chimie Fizică
* * *	14-15	Academia Română. Institutul de Chimie Fizică " I.G. Murgulescu" (1963 - 1993)
T.ONCESCU, M. CONTINEANU şi C. GAVRILĂ	16-19	Sistem model cu suspensii de CdS, generator de H_2 la iradiere cu lumină din vizibil
V.Em. SAHINI, M.ANDREI şi L.BIRLĂ	20-22	Stabilitatea unor radicali rezultaţi la iradierea γ a ligninei
R.VILCU si V. MELTZER	23-25	Termocinetica neizotermă a acidului acetilsalicilic
O.LANDAUER, C. MATEESCU, O.IULIAN, M.ILIUŢĂ şi L.HAMPLEA	26-30	Viscozităţi şi densităţi ale amestecului binar dimetilsulfoxid-dioxan. Modele de predicţie şi corelare
E.CONSTANTINESCU şi C.CERCASOV	31-33	Studii de voltametrie ciclică la 3 fenilpropentioamidă şi derivaţi
A.BÂRHALĂ si D.I. MARCHIDAN	34-38	Al doilea coeficient de virial la vaporii unor substanţe organice
A.M. POPESCU, M. OLTEANU şi S.ZUCA	39-43	Electrosinteza TiB_2 în electroliţi topiţi
D.FĂTU şi E.SEGAL	44-49	Criterii pentru aprecierea stabilităţii termice a solidelor.
V.Em. SAHINI şi E.J. TOMUŞ	50-52	Studiul termochimic al reacţiei dintre benzensulfonamida sodică şi hipocloritul de sodiu cu obţinerea benzensulfonamidei sodice N-clorurate (cloramina B).
I.BALINT şi M.VASS	53-56	Cuplarea oxidativă a metanului. I. Caracteristicile şi performanţele catalizatorilor utilizaţi în reacţia de cuplare oxidativă a metanului
D.OANCEA, D.RĂZUŞ şi N.I.IONESCU	57-60	Limite de explozie şi viteze normale de combustie în sistemul CH_4/NH_3/aer
R.M. ION şi C.MANDRAVEL	61-64	Efectul 2,4,6-nitrofenolului asupra reacţiei de fotodegradare a tetranaftilporfirinei
S.JIPA, T. SETNESCU, R.SETNESCU, C.CAZAC şi I.MIHALCEA	65-70	Evaluarea eficacităţii unor antioxidanţi fenolici în PEjd prin metoda oxiluminescenţei
C.TELEA, G.GEAMBAŞ şi O.CHILOM	71-75	Studiul comparativ al curbelor de cinetică izotermă şi neizotermă prin metode grafice şi analitice

Index alfabetic pe autori şi subiecte pe anul 1992

Biotehnologie 76 • Cronică 43,52,93 • Documentare 89 • Informaţii tehnico-ştiinţifice 85 • Marketing-Management 81 • Recenzii 22,30,75,84

INHALT

C.I.SIMIONESCU
Akademiemitglied Ilie G.Murgulescu im Dienst der rumänische Schule, Wissenschaft und Kultur 5

R.VILCU
Ilie G.Murgulescu,ein Leben,ein Mensch,ein Werk 8

*** **Die VI. Konferenz für physikalische Chemie**
Eröffnungswort an der VI. Konferenz für physikalische Chemie 11

*** **Die Rumänische Akademie. Das Institut für Physikalishe Chemie "I.G.Murgulescu"(1963 - 1993)** 14

T.ONCESCU, M. CONTINEANU, C.GAVRILĂ
Modellsystem mit CdS - Suspensionen, H_2 - Generator bei Bestrahlung mit sichtbarem Licht 16

V.Em.SAHINI, M.ANDREI, L.BIRLĂ
Stabilität einiger bei γ- Bestrahlung des Lignins gebildeten Radikalen 20

R.VILCU, V.MELTZER
Nichtisotherme Thermodinamik der Azetylsalizylsäure 23

O.LANDAUER, C.MATEESCU, O.IULIAN, M.ILIUŢĂ, L.HAMPLEA
Viskosität und Dichte des binären Gemisches Dimethylscwefeloxyd - Dioxan
Bewertungs und Korrelrungsmodelle 26

E.CONSTNTINESCU, C.CERCASOV
Studium betreffend die zyklische Voltametrie über 3-Phenylpropenthioamid und deren Derivate 31

A.BÂRHALĂ , D.I. MARCHIDAN
Der zweite Virialkoeffizient bei den Dämpfen einiger organischen Substanzen 34

A.M. POPESCU, M.OLTEANU, S.ZUCA
Elektrosynthese TIB_2 in geschmolzenen Elektrolyten 39

D.FĂTU, E.SEGAL
Kriterien zur Bewertung der thermischen Stabilität der Feststoffe 44

V.Em.SAHINI, E.J.TOMUŞ
Thermochemisches Studium betreffend die Reaktion zwischen Natriumbenzolsulfonamid und Natriumhypochlorit mit Bildung des N-chlorierten Natriumbenzolsulfonamides(Chloramin B) 50

I.BALINT, M.VASS
Oxydative Kopplung des Methans. 1. Charakteristiken und Leistungen der Katalysatoren welche bei der Reaktion der oxydativen Kopplung des Methans eingeführt werden 53

D.OANCEA, D.RĂZUŞ, N.I.IONESCU
Explosionsgrenzen und normale Brenngeschwindigkeiten im System CH_4/NH_3/Luft 57

SOMMAIRE

C.I. SIMIONESCU
Acad. Ilie G.Murgulescu au service de l'école, de la science et de la culture roumaine 5

R.VILCU
Ilie G. Murgulescu,une vie,un homme,une oeuvre 8

*** **La VI-ème Conférence de chimie physique**
Discours introductif à la VI-ème Conférence de chimie physique 11

*** **Académie Roumaine.Institut de chimie physique " I.G.Murgulescu"(1963 -1993)** 14

T.ONCESCU, M.CONTINEANU, C.GAVRILĂ
Système modèle à suspensions de CdS, générateur de H_2 à l'irradiation avec de la lumière du domaine du visible 16

V.Em. SAHINI, M.ANDREI , L.BIRLĂ
Stabilité de quelques radicales qui résultent à l'irradiation γ de la lignine 20

R.VILCU, V.MELTZER
Thermocinétique nonisotherme de l'acide acétylsalicylique 23

O.LANDAUER, C.MATEESCU, O.IULIAN, M.ILIUŢĂ, L.HAMPLEA
Viscosités et densités du melange binaire diméthylsulfoxyde - dioxane.
Modèles de prédiction et de corrélation 26

E.CONSTANTINESCU, C.CERCASOV
Etudes de voltamétrie cyclique aux 3-phénylpropenthioamide et aux dérivés 31

A.BÂRHALĂ, D.I.MARCHIDAN
Le deuxième coefficient virial aux vapeurs de quelques substances organique 34

A.M. POPESCU, M.OLTEANU, S.ZUCA
Electrosynthèse du TIB_2 en électrolytes fondus 39

D.FĂTU, E.SEGAL
Critères pour l'appréciation de la stabilité thermique des solides 44

V.Em.SAHINI, E.J. TOMUŞ
Etude thermochimique de la réction entre benzènesulfonamide sodique et le hypochlorite de sodium en obtenant benzènesulfonamide sodique N-chloruré (chloramine B) 50

I.BALINT, M.VASS
Couplage oxydatif du méthane. I. Caractéristiques et performances des catalyseurs utilisés dans la réaction de couplage oxydatif du méthane 53

D.OANCEA, D. RĂZUŞ, N.I.IONESCU
Limites d'explosion et vitesses normales de combustion dans le système CH_4/NH_3/air 57

R.M.ION, C.MANDRAVEL
Die Wirkung des 2,4,6- Nitrophenols auf die Photozerfallreaktion des Tetranaphtylporphyrins 61

S.JIPA, T.SETNESCU, R.SETNESCU, C.CAZAC, I.MIHALCEA
Bewertung der Wirksamkeit einiger phenolischer Antioxydantien in PEjd anhand der Oxyluminszenzmetode 65

C.TELEA, G.GEAMBAŞ, O.CHILOM
Vergleichsstudium der Kurven betreffend die isotherme und nichtisotherme kinetik durch graphische und analytische Metoden 71

Zweks Kontaktaufnahme mit den Verfassen wenden Sie sich bitte an :
Revista de Chimie, R-77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12-202, România

R.M. ION, C.MANDRAVEL
Effet du 2,4,6-nitrophénol sur la réaction de photodégradation de la tetranaphtylporfirine 61

S.JIPA, T.SETNESCU, R.SETNESCU, C.CAZAC, I.MIHALCEA
Evaluation de l'efficacité de quelques antioxydants phénoliques en PEbd par la méthode de l'oxyluminiscence 65

C.TELEA, G.GEAMBAŞ, O.CHILOM
Etude comparative des courbes de cinétique isotherme et nonisotherme par des méhodes graphiques et analytiques 71

Les personnes désirantes se mettre en contact avec les auteurs sont invitées à s'addresser à:
Revista de Chimie, R-77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr.139, C.P. 12-202, România

CONTENTS

C.I. SIMIONESCU
Academician Ilie G. Murgulescu in the Service of the Romanian Education,Science and Culture 5

R.VILCU
Ilie G.Murgulescu,a Life,a Man,His Works 8

***** The VI Conference on Physical Chemistry.From the Opening Address of the VI Conference on Physical Chemistry** 11

***** The Romanian Academy -The Institute of Physical Chemistry " I.G.Murgulescu" (1963 - 1993)** 14

T.ONCESCU, M.CONTINEANU, C.GAVRILĂ
Cd S Suspension Model System, Generating H_2 at the Visible Light Irradiation 16

V.Em. SAHINI, M.ANDREI, I.BIRLĂ
Stability of Certain Radicals Resulting from the Lignin γ-Radiation 20

R. VILCU, V. MELTZER
Acetylsalicylic Acid non- Isothermal Thermokinetics 23

O.LANDAUER, C.MATEESCU, O.IULIAN, M.ILIUŢĂ
Viscosities and Densities of the Binary Dimethyl-Sulphoxydioxan Mixtures. Prediction and Correlation Models 26

E.CONSTANTINESCU, C.CERCASOV
Cyclic Voltametry Studies on 3-Phenylpropenthioamide and Derivates 31

A.BÂRHALA, D.I. MARCHIDAN
The Second Virial Coefficient of Certain Organic Matters Vapours 34

СОДЕРЖАНИЕ

Г. И. СИМИОНЕСКУ
Акад. Илие Г. Мургулеску в службе румынской школы, науки и культуры. 5

Р.ВЫЛКУ
Илие Г. Мургулеску, жизнь, человек, деятельность 8

***** VI Совещание по физической химии. Вступительная статья на МШ Совещании по физической химии** 11

***** Институт физической химии "И. Г. Мургулеску" при Румынской академии (1963-1993).** 14

Т. ОНЧЕСКУ, М. КОНТИНЯНУ и К.ГАВРИЛ
Модельная система с суспензией Cd S-генератор H2 при облучении светом из видимого. 16

В. Ем. САХИНИ, М.АНДРЕЙ и Л.БЫРЛ
Устойчивость некоторых радикалов полученные при облучении лигнина-γ. 20

Р. ВЫЛКУ и В. МЕЛЦЕР
Неизотермическая термокинетика ацетилсалициловой кислоты. 23

О.ЛАНДАУЕР, К.МАТЕЕСКУ, О. ЮЛИАН, М.ИЛИУЦ , Л.ХАМПЛЯ
Вязкости и плотности двойной смеси диметил-окись серы-диоксана. Предсказательные и соотносительные модели. 26

Е. КОНСТАНТИНЕСКУ, К.ЧЕРКАСОВ
Цикличная вольтамерия при исследовании 3-фенилпропентиоамида и производных. 31

А.БЫРХАЛ , Д.И. МАРКИДАН
Второй ко ффициент вириала у паров некоторых органических веществ. 34

A.M. POPESCU, M.OLTEANU, S.ZUCA
TiB_2 Electrosynthesis in Melted Electrolytes 39

D.FĂTU , E.SEGAL
Criteria for the Solids Thermal Stability 44

V.Em .SAHINI, E.J.TOMUŞ
Thermochemical Study of the Reaction between Sodium Benzensulphonamide and Sodium Hypochloride,Obtaining N-Chlorinated Sodium Benzensulphonamide (Chloramine B) 50

I.BALINT, M.VASS
Methane Oxidative Coupling. I. Characteristics and Performances of the Catalysts used in the Methane Oxidative Coupling 53

D.OANCEA, D.RĂZUŞ, N.I. IONESCU
Explosion Limits and Normal Combustion Velocities in the CH_4/NH_3/Air System 57

R.M. ION, C.MANDRAVEL
2,4,6- Nitrophenol Effect up on the Tetranaphthylporphiryn fotodegradation Reaction 61

S.JIPA, T.SETNESCU, R.SETNESCU, C.CAZAC, I.MIHALCEA
Phenolic Antioxidants Efficiency in LDPE. Determinations by the Oxyluminiscence Method 65

C.TELEA, G.GEAMBAŞ, O.CHILOM
Comparative Study of the Isothermal and Nonisothermal Kinetic Curves by Graphic and Analytic Methods 71

The persons interested in getting in touch with authors are invited to address to : Revista de Chimie, R-77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr.139, C.P. 12-202, România.

А. М. ПОПЕСКУ, М. ОЛТЯНУ, С. ЗУГА
Электросинтез TiB_2 у расплавленных лектролитов. 39

Д. Ф ТУ, Е.СЕГАЛ
Критерий оценки теплоустойчивости твёрдых тел. 44

В. Ем. САХИНИ, Е.Ж.ТОМУШ
Термохимическое исследование реакции натриевого бензолсульфонамида и натриевого гипохлорита с получением N-хлорированного натриевого бензолсульфонамида (хлорамин Б) 50

И. БАЛИНТ, М. ВАСС
Окислительное сцепление метана. I. Характеристики и достижения катализаторов употребляемые в реакции окислительного сцепления метана. 53

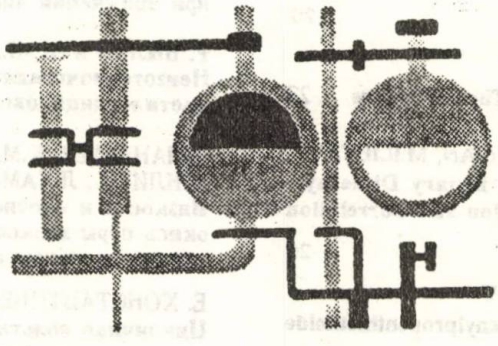
Д. ОАНЧЯ, Д.Р ЗУШ, Н.И. ИОНЕСКУ
Взрывные пределы и нормальная скорость горения в системе CH4/NH3/воздух. 57

Р. М. ИОН, К. МАНДРАВЕЛ
Эффект 2,4,6-нитрофенола на фотодеградационную реакцию тетранафтилпорфирина. 61

С. ЖИПА, Т. СЕТНЕСКУ, Р.СЕТНЕСКУ, К. КАЗАК, И. МИХАЛЧЯ
Оценка эффективности некоторых феноловых противоокслителей в PEjd оксилюминисцентным методом. 65

К. ТЕЛЯ, Г. ДЖЯМБАШ, О. КИЛОМ
Сравнительное исследование изотермических и неизотермических кинетических кривых графическими и аналитическими методами. 71

Желающие вступить в переписку с авторами могут обращаться по следующему адресу : Revista de Chimie, R-77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12-202.



CRISTOFOR I. SIMIONESCU

Academicianul Ilie G. Murgulescu în serviciul şcolii, ştiinţei şi culturii româneşti

La sfîrşitul anului 1991, a încetat să bată inima unui mare om de cultură, slujitor desăvîrşit al şcolii, creatorul şcolii de chimie fizică modernă din ţara noastră, academicianul Ilie G.Murgulescu. Ar fi împlinit, la 27 ianuarie 1993, 90 de ani de viaţă închinată intereselor vitale ale poporului român.

Ori de cîte ori evoc acest dascăl de excepţie, simt o puternică emoţie. Ea derivă din convingerea că a fost omul cel mai complex, pe care l-am întîlnit pînă acum, că lui îi datorez multe din realizările personale, pasiunea pentru învăţămînt şi cercetare, credinţa neîntinată de şovăieli în virtuţile neamului şi în valorile culturii.

Il consider, în baza acestor temeiuri, părinte spiritual şi-l voi avea permanent model de ţinută verticală şi atitudine civică.

Cum l-am cunoscut ?

Era în vara anului 1949, imediat după reforma învăţămîntului; participam la o şedinţă, condusă de profesorul Lazăr Stoicescu, rectorul Institutului Politehnic Bucureşti, în care se decideau reţeaua şi planurile de învăţămînt ale şcolii noastre superioare. Timişoara era prezentă prin rectorul său, profesorul Ilie Murgulescu. Figura acestui dascăl cucerea din prima clipă. Deosebit de îngrijit în port şi vorbă, logic în expunere, argumentînd, la timpul potrivit, prin dictoane latineşti şi respingînd politicos tendinţele de centralizare, a conferit dezbaterii, la care asistam, înălţime academică şi substanţă. Cu acest prilej, el a obţinut, pentru Facultatea de Chimie Industrială de la Timişoara, secţia de materiale de construcţii şi m-a ajutat să transfer, la Iaşi, secţia de celuloză, hîrtie şi fibre artificiale, care funcţionase un an, cu 2 studenţi, la Politehnica din Bucureşti.

Discuţiile începute acolo le-am continuat pînă seara tîrziu, plimbîndu-ne pe b-dul Protopopescu. Despre această istorică întîlnire am vorbit şi scris mai pe larg, în dizertaţia prezentată public, în aula Politehnicii din Iaşi, acum 12 ani.

In sufletul meu, primul dialog cu profesorul I.G.Murgulescu generase o rezonanţă particulară. Aparţinînd unei vechi familii de învăţători, realizam că niciodată nu auzisem o prelegere mai riguroasă şi mai pasionantă despre şcoală şi rosturile sale în viaţa socială, că, prin mintea acestui învăţat, se prelungea gîndirea lui Spiru Haret în epoca contemporană.

M-am întors la Iaşi inspirat, încărcat de planuri, în speranţa că acest om va ajunge în curînd în fruntea învăţămîntului românesc. Şi aşa s-a întîmplat. In mai puţin de un an, a fost transferat ca rector al Universităţii din Bucureşti, numit apoi subsecretar de stat la Ministerul Învăţămîntului, preluînd, nu după mult timp, conducerea şcolii din ţara noastră.

Acestor împrejurări le datorez atît însărcinarea de a conduce Politehnica din Iaşi, din 1951, cît şi calitatea de membru în Comitetul pentru Învăţămîntul Superior, în perioada 1952-1954. Am avut astfel prilejul ca, un număr de ani, să lucrez nemijlocit sub îndrumarea profesorului I.G.Murgulescu, să-l cunosc, să-l înţeleg şi să-l preţuiesc.

Ulterior, după ce a fost scos de la conducerea Ministerului Învăţămîntului şi ales preşedintele Academiei, am continuat colaborarea şi am beneficiat, de această dată, de exemplul său în conducerea ştiinţei, la cel mai înalt for de cercetare al ţării. Am urmărit, cu mare atenţie angajarea academicianului I.G.Murgulescu atunci cînd a condus, într-un front integrat, în cadrul unui singur minister, atît problematica instrucţiunii publice, cît

Acad. prof. dr. doc. CRISTOFOR I. SIMIONESCU Institutul de Chimie Macromoleculară "Petru Poni" - Iaşi

şi cea a culturii. Capacitatea sa de cuprindere, înţelegere şi soluţionare, în acest vast domeniu, s-a dovedit impresionantă.

Peste tot unde a trecut a lăsat urme adînci de cărturar inspirat şi organizator de excepţie, contribuţii care vor fi cîndva evaluate la ponderea lor adevărată şi rînduite în patrimoniul moştenirii culturale, în prelungirea tezaurului de valori, rod al minţii şi trudei marilor noştri înaintaşi. Sînt profund convins că, în istoria învăţămîntului românesc, locul definitiv al academicianului Ilie Murgulescu este alături de cel al lui Spiru Haret. Contribuţia sa în ştiinţă este de asemenea, de prim rang, fapt probat şi de împrejurarea că a fost savantul român cu cele mai numeroase alegeri în academiile de peste hotare.

Ce a dat şcolii?

Este foarte dificil de definit sectorul de activitate în care academicianul I.G. Murgulescu şi-a adus contribuţia cea mai de preţ. Omagiind dascălul, nu putem minimaliza statura savantului, eforturile sale în cercetarea ştiinţifică, omul de vastă cultură, cu solidă pregătire în domeniul filozofiei, care, de pildă, l-a studiat pe Kant în original. Şi, deopotrivă, nu putem ignora umanismul său, sensibilitatea la suferinţa omului de rînd, audienţa faţă de marele public. Trăind la umbra sa, îndrăznesc să afirm că pasiunea pentru problematica şcolii i-a dominat existenţa.

Cum argumentez ?

a. Dragostea pentru carte l-a determinat pe învăţătorul lui din comuna Cornu, judeţul Dolj, să-i îndemne părinţii să-şi trimită fiul la Colegiul Carol, din Craiova, unde a asimilat temeinice cunoştinţe, şi-a sporit dimensiunile gîndirii şi cultivat înclinaţiile pentru ştiinţele pozitive şi, în particular, pentru filozofie. Mai tîrziu, la Universitatea din Cluj, Ilie Murgulescu s-a afirmat ca un student eminent, fiind apreciat de Gheorghe Spacu, Dan Rădulescu şi de alţi renumiţi chimişti. Finisarea formaţiei sale intelectuale s-a produs prin discuţiile cu profesorul F. Weigert, de la Institutul de Chimie Fizică al Universităţii din Leipzig(1932-1933). Acest mare om de ştiinţă, democrat convins, i-a demonstrat, cu răbdare, că adevărurile domină deopotrivă şcoala, ştiinţa, societatea în întregul său. Feciorul de ţăran, învăţat să trudească în timpul vacanţelor, bătînd cu ciocanul piatra de moară, s-a dovedit la fel de harnic în şcoală, filtrînd mental şi prelucrînd cu exigenţă cunoştinţele dobîndite în biblioteci sau în sălile de curs. Cred că aceasta este sorgintea convingerilor sale, potrivit cărora nimic nu este mai de valoare pentru viitorul unui popor decît calitatea şi înălţimea de spirit a instrucţiei şi educaţiei publice. In acest domeniu, Ilie Murgulescu nu a înţeles să facă nici o concesie, de multe ori s-a expus şi sacrificat, înfruntînd dispoziţiile superiorilor săi, care loveau în interesele şcolii.

b. Cunoaştem cu toţii - mai ales cei care s-au bucurat de privilegiul de a activa în apropierea sa că, în lunga perioadă cît a indeplinit funcţii de răspundere în stat, nu şi-a neglijat obligaţiile de dascăl, prezentîndu-şi, cu religiozitate, prelegerile de chimie fizică la facultatea de profil a Universităţii din Bucureşti.
Opera sa, *Introducere în Chimia Fizică*, rămîne cea mai elocventă probă a respectului pentru catedră, a afecţiunii, nedeclarate patetic, dar trăite intens, pentru tineretul studios. Citez din prefaţă : " In primul rînd, << Introducerea >> se adresează, firește, studenţilor din facultăţile de chimie, de inginerie chimică şi de metalurgie, precum şi din alte facultăţi cu caracter chimic-tehnologic, din a căror pregătire profesională, chimia fizică face, de mai mulţi ani, parte integrantă".

Cu modestia caracteristică savantului, el aprecia că această operă, pe care urmaşii săi o consideră monumentală, " departe de a fi un vast tratat de chimie fizică, este doar o deschidere, o introducere în studiul acestei ştiinţe, o etapă necesară în pregătirea chimiştilor de astăzi şi de mîine ".

Sînt puţini chimişti în lume care au lăsat în urma lor o atare moştenire " pentru cei de mîine ".

c. Profesorul Ilie Murgulescu a acordat o mare importanţă puterii exemplului personal, ţinutei de dascăl.
Cunosc nemijlocit că, întotdeauna, indiferent cît de mare era încărcătura obligaţiilor de ministru, îşi pregătea, noaptea tîrziu, prelegerea pentru a doua zi. De nenumărate ori refăcea demonstraţii, introducînd noutăţile conţinute în ultimele reviste.
In această muncă titanică, era sprijinit de devotamentul şi pregătirea matematică a soţiei, care verifica calculele şi le dădea o formă elegantă.

d. Calităţile sale didactice se manifestau, deopotrivă , atît la minister, cît şi la Academie. In arhive se găsesc adevărate prelegeri asupra viitorului şcolii sau ştiinţei, expuse la începutul fiecărui an, însumînd zeci de pagini, scrise cu acurateţe şi migală, ascultate de întreg personalul, care urma să materializeze în fapte planul de muncă şi principiile, care îl argumentau.

Sînt profund convins că acest material conţine, ca atribut de actualitate, cele mai de seamă elemente, pentru o lege modernă a învăţămîntului şi pentru statutul cercetătorului.

e. Prezentarea detaliată a gîndirii originale a savantului, în vasta problematică a şcolii, poate constitui obiectul unui studiu de amploare.

Voi menţiona numai cîteva idei şi experimente, care au trezit interesul pedagogilor străini şi aprecierea că, în fruntea şcolii româneşti, se găseşte un dascăl de excepţie.

Mai întîi, se cere semnalată atenţia acordată şcolii de bază.Iniţiativa sa de predare, pe obiecte, din prima clasă primară, care s-a experimentat în circa 500 de unităţi şcolare, a dat rezultate excelente. Din nefericire, ele nu au fost fructificate.

In al doilea rînd, aş menţiona faptul că, deşi ar fi fost firesc, ca universitar, să cunoască mai puţin specificul altor trepte ale procesului de învăţămînt, academicianul I.G. Murgulescu a cuprins, într-un întreg, excelent structurat, cauza generală a formării intelectualităţii, ocupîndu-se, deopotrivă de intens, de învăţămîntul primar, gimnazial, liceal şi profesional. Informaţii asupra modului cum se realizează politica şcolară le obţinea nemijlocit, printr-un impresionant număr de ore de audienţe şi vizite pe teren, urmate de măsuri concrete. Se recunoaşte, în stilul său de muncă, un Spiru Haret contemporan, sensibil şi decis să ridice nivelul învăţămîntului , să cunoască greutăţile şi realizările, spre a dispune măsuri în concordanţă cu realitatea socială. In context, aş adăuga eforturile sale perseverente pentru îmbogăţirea conţinutului învăţămîntului, prin programe şi manuale didactice. In legătură cu acestea, este suficient să menţionez scrisoarea Departamentului Educaţiei, din SUA (12.XI.1960), prin care se aprecia nivelul învăţămîntului elementar şi mediu din România, respectiv manualele şcolare: " Prezenţa lor în SUA va ajuta, în mare măsură, şcolarilor americani să înţeleagă sistemul dv. de învăţămînt şi societatea pe care o reprezintă."

In al treilea rînd , se impunea prin fermitatea cu care a operat, în cei zece ani de conducere a Ministerului Invăţămîntului, pentru repararea greşelilor şi ameliorarea consecinţelor negative ale reformei din 1948. Acestea se refereau, în principal, la şcoala de cultură generală, pe care a repus-o în drepturile sale tradiţionale, sporind durata studiilor, şi pentru care a creat institutele pedagogice de 3 ani, chemate să pregătească profesori calificaţi, în toate domeniile . Cuprinderea tuturor copiilor ţării în procesul de învăţămînt, gratuitatea manualelor şi revizuirea integrală a acestora au constituit, pentru profesorul Ilie Murgulescu, un obiectiv prioritar.

In al patrulea rînd, se cer preţuite abilitatea cu care a ocolit numeroase obstacole, chibzuinţa în decizii, consistenţa iniţiativelor şi grija faţă de cadrele didactice. Am fost martor la lupta lui pentru păstrarea dascălilor valoroşi şi promovarea elitelor. Cu obiectivitate rară şi probitate morală, neîntinate de pasiuni sau influenţe superioare, a cîntărit greşelile şi virtuţile oamenilor şi a decis întotdeauna numai spre profitul şcolii. Sînt nenumăraţi universitari reintegraţi la catedră, indiferent de dosarul de cadre, prin actele sale de autoritate şi de curaj. Sînt nenumăraţi tineri care, datorită lui, au studiat peste hotare, împrospătînd detaşamentul de cărturari şi specialişti din şcoala românească.

Desigur, aceste cîteva relatări nu epuizează în totalitate atributele, care au conturat personalitatea academicianului Ilie Murgulescu. In fruntea şcolii s-a aflat nu numai un dascăl, ci şi un mare om de ştiinţă şi cultură. Din această ultimă calitate au izvorît iniţiativele şi măsurile privitoare la cercetarea ştiinţifică, atît la Academie, cît şi în învăţămîntul superior.

Academicianul I.G.Murgulescu s-a dovedit dîrz în afirmarea unităţii dintre activitatea didactico-educativă şi cea de investigaţie ştiinţifică. In viziunea sa, profesorul universitar trebuie să fie pedagog şi om de ştiinţă. Simt nevoia să accentuez impresionanta contribuţie la definirea obiectivelor ştiinţei, la edificarea multor unităţi de cercetare, printre care Institutul de Chimie Fizică al Academiei, la încurajarea cercurilor ştiinţifice studenţeşti, a publicaţiilor, în sfîrşit, la promovarea cercetării fundamentale.

Marginalizat, urmare a vehemenţei cu care s-a opus la înfiinţarea CNST-ului şi la orientarea generalizată a investigaţiei spre aplicaţii mărunte, academicianul Ilie Murgulescu solicită public protecţia Marii Adunări Naţionale, sfidînd conducerea statului, spre a salva Centrul de Chimie Fizică, încorporat brutal în ICECHIM. Destituit din funcţia de director, el se retrage demn şi decis să lupte, pînă în ultima clipă a vieţii, pentru redresarea ştiinţei şi culturii româneşti.

Port convingerea că cei care se vor osteni să cunoască mai adînc această tragică perioadă vor găsi suficiente temeiuri spre a-i închina gîndurile de respesct ce i se cuvin. Totodată, cred că omagierea memoriei sale, alături de aceea a lui Spiru Haret, din generaţie în generaţie, se impune cu necesitate, deoarece aceste două nume dispun de o rezonanţă şi de o simţire specifice marilor personalităţi ale şcolii şi culturii româneşti.

RODICA VÎLCU

Ilie G. Murgulescu o viaţă, un om, o operă

Cu peste un deceniu în urmă, s-a serbat cu fast, sub cupola Academiei Române, ziua de naştere a academicianului profesor Ilie Murgulescu: 80 de ani de viaţă luminoasă, dedicată vreme îndelungată şcolii şi ştiinţei româneşti.

La început de an 1993, 27 ianuarie înseamnă un moment de evocare a omului, care a modelat destinele şcolii româneşti prin opera sa de o viaţă, a profesorului şi părintelui spiritual al multor generaţii de tineri, care şi-au luminat conştiinţa la flacăra mereu aprinsă a învăţăturilor sale. Pentru noi, profesorul n-a încetat să existe: în "Amfiteatrul Ilie Murgulescu" al catedrei de Chimie Fizică din Bucureşti, se profilează, parcă aevea, statura sa impozantă, însoţită de ecoul cuvintelor rostite cumpănit.

Născut în ianuarie 1902, I.G.Murgulescu a păşit pe calea lungă a învăţăturii în localitatea natală, comuna Cornu din Oltenia, continuîndu-şi studiile la "Liceul Carol I"din Craiova. Destinul l-a condus spre Universitatea din Cluj, unde a absolvit în 1928 facultatea de ştiinţe. In primii ani de activitate post-universitară, cercetările tînărului asistent I.G.Murgulescu au fost în parte determinate de ambiţia ştiinţifică exigentă a şcolii clujene de chimie, dominată, pe atunci, de puternica personalitate ştiinţifică a Academicianului profesor Gheorghe Spacu.Distins de timpuriu printr-o formaţie ştiinţifică serioasă, alimentată prin lectura operelor unor clasici chimişti, viitorul profesor I.G.Murgulescu a arătat înclinaţii evidente pentru filozofie şi arte. Valoarea personalităţii sale ştiinţifice este reflectată fidel chiar de preocupările sale de început: studii asupra unor combinaţii complexe investigate printr-o varietate de metode fizico-chimice, care s-au constituit în teza sa de doctorat susţinută în anul 1930, cu menţiunea "Magna cum laudae".

In perioada 1932-1933, doctorul în chimie I.G.Murgulescu a realizat cercetări de fotochimie, alături de profesorul F.Weigert, la Institutul de Chimie Fizică din Leipzig.

In anul 1949, în plină perioadă de efervescenţă a învăţămîntului românesc, chimia- fizică predată la universitatea bucureşteană a depăşit tiparele tradiţionale. Noul profesor şi rector al universităţii, profesorul I.G.Murgulescu, a aprins *Focul Prometeic* , iniţiind într-o unitate universitară, pe atunci foarte restrînsă, direcţii de cercetare noi, începuturi din care s-au dezvoltat în scurt timp, ramuri viguroase şi diverse. Opera ştiinţifică a Academicianului I.G. Murgulescu din perioada 1949 şi pînă la încheierea activităţii sale, este strîns legată de structurile şi evoluţia catedrei de chimie fizică, ea însăşi creaţia sa.

Orientate mai întîi în domeniul chimiei anorganice şi analitice, preocupările sale de cercetare culminează cu lucrări de chimie fizică.Chiar în primele studii atracţia sa pentru chimia-fizică este evidentă.

Cercetări ştiinţifice din ce în ce mai diversificate, în care analiza fizico-chimică ocupă un loc important, sînt remarcate şi în perioada de activitate a profesorului I.G.Murgulescu, la Politehnica din Timişoara.In aceste lucrări se aduc contribuţii importante la utilizarea indicatorilor de absorbţie în volumetrie, se stabilesc metode de dozare pe cale conductometrică a sărurilor de molibden, de tungsten şi a cianurilor complexe de fier. Metoda directă elaborată în domeniul analizei conductometrice a îmbogăţit, cu aspecte noi, teoria proceselor de oxidoreducere.

In fiecare din cercetările enumerate intervin metode şi interpretări inspirate din domeniul chimiei-fizice, pentru că după anii 1940-1942 cercetările iniţiate de profesorul I.G.Murgulescu să fie net dominate de preocupări de termodinamică chimică, structură moleculară şi electrochimie.

Inceputurile etapei bucureştene din activitatea de cercetare a profesorului Murgulescu marchează şi începuturile şcolii de Chimie Fizică, care nu poate fi disociată de organizarea, pe baze noi, a unei catedre,

Prof.dr.chim. RODICA VÎLCU, Universitatea Bucureşti, Facultatea de Chimie

ce avea să se afirme de la an la an, prin amplificarea activităţilor didactice şi ştiinţifice: cursuri predate într-o formulare modernizată, secondate de lucrări practice, organizate în noile laboratoare, precum şi seminarii ştiinţifice.

*

* *

Dacă am întoarce filele unei istorii nescrise a chimiei-fizice, spre începuturile ei, nimeni - în afara martorilor oculari - nu ar putea înţelege cum a apărut din haos, o operă atît de perfectă.

Intocmai ca în legenda biblică a facerii lumii, spiritul organizat al iniţiatorului de şcoală, a despărţit laboratoarele de cercetare de sălile de cursuri şi de lucrări practice, de secretariatul şi decanatul facultăţii. A fixat apoi mese solide în fiecare laborator, pe care primii săi colaboratori au aşezat cu entuziasm tineresc, cu grijă puţinele unelte de laborator pe care le aveau la dispoziţie în acel moment.

In cadrul astfel organizat al catedrei de Chimie-Fizică, cursurile generale, profilatoare, erau predate de profesor, mereu cu acelaşi interes şi pasiune, cu linişte şi echilibru, cu toate obligaţiile sale mari.

Infiinţarea treptată a unor cursuri speciale, atribuite colaboratorilor săi, a lărgit nu numai sfera preocupărilor didactice, dar şi domeniile de cercetare ale catedrei. Pe atunci numărul colaboratorilor era mic, dar răspunderea atribuită fiecăruia, foarte mare. Fiecare acoperea un domeniu larg de activitate profilat într-o anumită direcţie. Asemenea nuclee au generat catedrele de Structura atomilor şi moleculelor; Cinetica sărurilor de agregare, Cinetica chimică, Termodinamică chimică, Electrochimie şi a Macromoleculelor şi Coloizi, înfiinţate în anul 1964, ca urmare a dezvoltării intensive a activităţilor didactico-ştiinţifice.

Stabilirea şi atribuirea tematicii de cercetare colaboratorilor, era guvernată de principii clare, urmate de un program, care asigura continuitatea activităţii. Receptivarea manifestată la iniţiativele valoroase, corelată într-o unitate perfectă cu viziunea sa generoasă a încrederii în oameni, a impulsionat continuu acţiunile colaboratorilor pe care i-a îndrumat cu un tact desăvîrşit. Plasarea la momentul potrivit a vreunui proverb latinesc, ca "*Festima Lente*", sau simpla întrebare "*Mai merge nu mai merge*?" acţionau prin "presiunea lor morală", cu mult efect (un alt imbold pentru respectarea disciplinei nu era necesar!).

Grupate pe direcţii de studiu, lucrările se înscriau în domeniile de cinetică chimică şi cinetica stărilor de agregare, termochimie şi termodinamică chimică, structură moleculară, electrochimie, radiochimie. Domeniul preponderent în studiile ştiinţifice era reprezentat de cinetica chimică, iar pe un plan echivalent se situau lucrările asupra sărurilor topite, iniţiate la Centrul de Chimie Fizică, înfiinţat pe lîngă Academia Română.

In lucrările de cinetică chimică s-au urmărit mecanismele mai multor categorii de reacţii termice de întuneric şi fotochimice, în medii omogene şi eterogene. Categoria reacţiile studiate în soluţie se exemplifică prin reacţii de solvoliză, descompuneri ale unor oxalaţi complecşi, a difenildiazometanului în soluţie, reacţii cu participarea unor alcooli normali sau izoalcooli, a unor alcoxizi alcalini cu substituţii nucleofile, procese de oxidoreducere etc. In fază gazoasă s-a urmărit cinetica descompunerii termice a metanului, procese de oxidare ale metanului, piroliza izobutenelor etc.

Procesele eterogene din categoria solid-gaz s-au caracterizat termogravimetric, s-au evidenţiat particularităţile cinetice ale deshidratării unor cristalohidraţi, ale oxidării magneziului, zincului şi cuprului S-au caracterizat descompuneri termice ale unor săruri complexe, procese de absorbţie a gazelor pe filme metalice subţiri, precum şi procese de chemosorbţie.

In cinetica radioactivă s-au adus contribuţii la procese de radioliză a unor oxalaţi, a unor săruri complexe în soluţie, precum şi la polimerizarea radiochimică.

Cercetările de termodinamică chimică relevă preocupări în domeniul echlibrelor heterogene pentru caracterizarea sistemelor neideale, prin funcţii de abatere de la idealitate în soluţii binare şi ternare de diferite tipuri. Metodele pentru obţinerea activităţilor termodinamice ale componenţilor, prin echilibre de fază, fundamentate pe proprietăţi coligative ale soluţiilor, s-au transpus experimental, cu ajutorul aparatelor de concepţie originală, realizate local.

Prin metoda calorimetriei adiabatice, precum şi a unor metode necalorimetrice, s-au obţinut efecte termice pentru asocieri moleculare, entalpii de dizolvare ale unor săruri greu solubile, entalpiile de rezinificare ale unor corpuri etc.

Preocupările din domeniul structurii moleculare au fost iniţiate prin elaborarea unor metode de calcul pentru determinarea indicilor de refracţie în amestecuri de electroliţi şi metode de obţinere a refracţiilor ionice individuale. Prin spectrometrie în infraroşu, s-a examinat natura legăturii de coordinare în oxalaţii complecşi, precum şi izomeria cis-trans.

Studiile de electrochimie şi coroziune privesc determinări de potenţiale normale de electrod, activităţi termodinamice din elemente termogalvanice, conductivităţi electrice în amestecuri binare, cinetică de electrod, mecanismul pasivării anodice a unor oţeluri şi aliaje, comportarea electrochimică a unor filme metalice subţiri.

Rezultatele studiilor academicianului I.G.Murgulescu şi colaboratorilor lui, enumerate numai parţial, relevă o bogăţie de idei, materializate prin experimente variate, realizate de cele mai multe ori cu aparate originale,

construite în laboratoarele şi atelierele catedrei şi Centrului de Chimie Fizică, astăzi Institutul de Chimie Fizică "I.G.Murgulescu", creaţia sa.

In cercetare profesorul a urmat consecvent concepţia marelui chimist Bodenstein, care nu concepea un studiu, chiar abstract, fără o fundamentare experimentală." Rezervele gîndirii , spunea el, cu care lucrează spiritul, provin de la experiment".

O dovadă evidentă a realismului şi competenţei cu care au fost orientate cercetările de chimie fizică de profesor, sînt numeroasele transpuneri în practică a rezultatelor sale, realizate de colaboratori în ultimii 20 de ani.

Ca afirmare a spiritului său organizat, a unei înalte conştiinţe patriotice, aidoma marilor cărturari şi dascăli români, profesorul I.G.Murgulescu şi-a consacrat mult din energia şi timpul său fundamentării structurilor învăţămîntului şi ştiinţei.

Înţelegînd că ştiinţa este unică, că toate cuceririle ei reprezintă succesul întregii omeniri, a creiat şi a consolidat relaţii de colaborare între şcoala românească de chimie fizică şi institute omoloage din multe ţări, cu o viaţă universitată şi ştiinţifică intensă. Cu acest prilej profesorul I.G.Murgulescu a organizat şi realizat un program ambiţios de specializare şi perfecţionare peste hotare a unui număr mare de chimişti şi fizicieni, precum şi o serie de cursuri postuniversitare. Dorinţa profesorului de a-şi califica elevii prin doctorate, climatul ştiinţific al catedrei şi colaborările interdisciplinare au atras tinerii specialişti nu numai din cadrul catedrei şi facultăţii , dar şi din alte centre universitare.

Stima, aprecierea şi recunoaşterea unanimă a activităţii polivalente a profesorului Murgulescu, i-au adus în timp numeroase distincţii: premii ştiinţifice şi titluri academice din ţară şi din străinătate.

Neobosit, mereu activ, împreună cu colectivul său de catedră format din noua generaţie de cadre universitare crescute sub directa sa îndrumare, profesorul şi-a desăvîrşit opera: o carte în 7 volume intitulată modest:"*Introducere în Chimia Fizică*". Dar acest *Opus Magnum*, de cîteva mii de pagini, nu înseamnă numai încununarea unei activităţi, dar şi exemplul viu al forţei sale de creaţie, al erudiţiei sale.

Cei care cunosc cu adevărat viaţa şi opera profesorului I.G. Murgulescu, pot constata cu uşurinţă că puternica sa personalitate de chimist se încadrează în fenomenul "OAMENILOR MARI". Cu siguranţă că dacă *Wilhem Ostwald* ar fi trăit mai aproape de zilele noastre, n-ar fi ezitat să înscrie în opera sa "*Grosse Manner*", încă o figură celebră, alături de alte nume cu o sonoritate deosebită în ştiinţă.

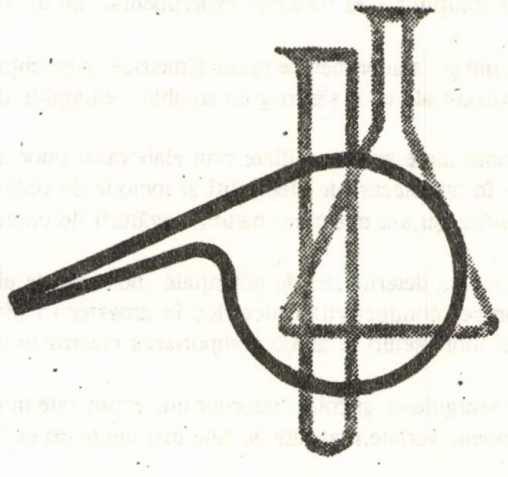
*

* *

Prea sumare sînt consideraţiile de faţă, prea palide, sînt aprecierile care ar putea contura imaginea reală a personalităţii profesorului şi savantului I.G.Murgulescu, creatorul şcolii de chimie fizică din România!

Nu este numai privilegiul chimiştilor contemporani de a-i fi cunoscut activitatea ştiinţifică şi realizările în organizarea şcolii româneşti. Opera sa este vie, ea trăieşte prin scrieri bogate, care rămîn impasibile în faţa curgerii ireparabile a timpului. Iată de ce, multe generaţii vor mai putea înţelege că I.G.Murgulescu a cunoscut sentimentul sublim al fericirii, definit pentru toate timpurile de Lucretius: "Felix cui potuit rerum conoscere causas".

"O viaţă nu înseamnă nimic - scriea Malraux - dar nimic nu valorează cît o viaţă". Intr-adevăr, academicianul I.G.Murgulescu a înţeles valoarea vieţii ilustrîndu-şi propria existenţă prin realizări, care-l vor consacra în galeria Oamenilor Mari.



A VI-a Conferinţă de Chimie Fizică

In perioda 23-25 septembrie 1992 s-a desfăşurat la Universitatea din Bucureşti a VI-a Conferinţă de Chimie Fizică, în organizarea Academiei Române prin Secţia Ştiinţe Chimice, a Institutului de Chimie Fizică, a Ministerului Învăţămîntului şi Ştiinţei şi a Universităţii Bucureşti-Facultatea de Chimie, catedra de Chimie Fizică.

Şedinţa de deschidere a Conferinţei a fost un prilej de rememorare a activităţii ştiinţifice a celui care a fost profesorul I.G.Murgulescu, fondatorul şcolii de Chimie Fizică din ţara noastră. Au luat cuvîntul, rostind scurte alocuţiuni:acad.prof.dr. doc.V.Em.Sahini-preşedintele Comitetului de organizare a Conferinţei, acad. prof. dr. doc. P.Spacu-preşedintele secţiei de Ştiinţe Chimice a Academiei Române, prof.dr.M.Gheorghiu subsecretar de Stat în Ministerul Învăţămîntului şi Ştiinţei, conf.dr. Cristina Mandravel-şeful Catedrei de Chimie Fizică din Universitatea Bucureşti, dr.M.V.Popa-directorul Institutului de Chimie Fizică Bucureşti şi prof.dr.doc.E.Segal, membru corespondent al Academiei Române-secretar al Conferinţei.

Lucrările Conferinţei s-au desfăşurat în şapte secţii:
1. Chimie cuantică; structură moleculară. 2. Cinetică chimică; fotochimie; radiochimie.3. Termodinamică chimică.4. Cataliză; fenomene de interfaţă; sisteme coloidale.5. Electrochimie; lichide ionice; coroziune.
6. Chimia fizică a materialelor; inginerie chimică; fenomene de transport.7. Biochimie fizică.

Importanţa chimiei fizice ca disciplină, ce stă la baza explicării şi înţelegerii tuturor celorlalte ramuri ale chimiei, a fost evidenţiată de interesul mare cu care a fost primită această conferinţă. Numărul mare de participanţi (350) şi de lucrări (318) au arătat interesul deosebit de care se bucură chimia fizică în rîndul oamenilor de ştiinţă. Printre participanţi s-au numărat cadre didactice universitare, cercetători ştiinţifici, ingineri, medici, biologi, atît din ţară cît şi din străinătate. Oameni de ştiinţă din Statele Unite ale Americii, Finlanda, Germania, Ungaria, Bulgaria, Rusia şi Republica Moldova şi-au adus contribuţia, prin lucrări de valoare şi prin participare la dezbateri, la ridicarea nivelului ştiinţific al conferinţei.

Din ţară au participat personalităţi ştiinţifice din domeniul chimiei fizice de la Universitatea şi Institutul Politehnic Bucureşti, de la Universitatea "Babeş-Bolyai" din Cluj, de la Universităţile din Craiova, Timişoara, Iaşi, Galaţi, de la Institutul Politehnic Iaşi, Institutul de Chimie Cluj, IFTM-Bucureşti, IFIN-Bucureşti, Institutul de Petrol şi Gaze Ploieşti, Institutul de Cercetări Nucleare Piteşti, IMNR-Bucureşti, ZECASIN S.A. Bucureşti, Institutul de Chimie-Fizică Bucureşti etc.

Secţia "Chimie cuantică şi structură moleculară", prin cele 61 lucrări, a fost una dintre secţiile cu cea mai bogată participare. Au fost abordate probleme din domeniul structurii electronice a substanţelor, a proprietăţilor optice ale unor cristale, precum şi metode de studiu ale acestora (RES, RMN, UV, spectroscopie Mösbauer). Comunicările au fost urmate de discuţii la care au luat parte un număr mare de participanţi.

Secţia "Cinetică chimică, fotochimie, radiochimie" a cuprins 49 lucrări, cu un conţinut divers şi interesant. S-au abordat atît probleme cu caracter pur teoretic (modele cinetice, determinări de mecanisme de reacţie şi interpretarea lor), cît şi probleme cu aplicabilitate practică (combustia unor amestecuri de gaze, formarea şi descompunerea unor substanţe, fenomene de fotoliză şi fotoizomerizare).

In secţia "Termodinamică chimică" s-au abordat, în cele 32 lucrări susţinute, o multitudine de probleme legate de studiul echilibrelor de fază, dar şi lucrări, care au utilizat studii de calorimetrie, de viscozitate şi osmometrie. Atît rezultatele lucrărilor cît şi metodele utilizate au trezit interes din partea participanţilor.

Secţia "Cataliză , fenomene de interfaţă, sisteme coloidale" a cuprins 48 lucrări, care au tratat probleme de mare diversitate şi interes ştiinţific. Obţinerea şi utilizarea unor tipuri de catalizatori, precum şi caracterizarea din punct de vedere fizico-chimic al acestora, au fost subiectele unui număr mare de comunicări. Au fost urmărite cu acelaşi interes lucrările, care au avut ca subiecte sistemele coloidale (sisteme, determinări de concentraţii micelare, reacţii catalizate micelar).

Secţia "Electrochimie, lichide ionice, coroziune", cu cele 68 de lucrări, a fost cea mai extinsă secţie. Lucrărilor interesante şi originale din domeniul sărurilor topite, li s-au alăturat lucrări teoretice din domeniul cineticii reacţiilor redox de electrod, care au fost urmate de dezbateri îndelungate.

Lucrările cuprinzînd sinteze electrochimice, metode de cercetare în domeniul electrochimiei, studii de electrodepunere, precum şi o problematică foarte largă din domeniul coroziunii, au făcut ca fiecare şedinţă a acestei secţii să fie prelungită peste program.Această constatare va duce probabil, la următoarele conferinţe, la o separare a tematicilor acestei secţii.

Secţia "Chimia fizică a materialelor ,inginerie chimică, fenomene de transport" a cuprins 43 de lucrări. O parte din aceste lucrări au constituit-o lucrările referitoare la

obţinerea şi caracterizarea unor conductori ceramici, a unor substanţe cu puritate avansată, a unor aditivi folosiţi în industria chimică. Alte lucrări s-au axat pe probleme din industria polimerilor şi a răşinilor epoxidice.

Secţia "Biochimie fizică", cu toate că avea înscrise pentru susţinere, un număr redus de lucrări (17), s-a bucurat de o bună participare. Comunicările, cu pronunţat caracter biochimic şi medical, au suscitat un interes deosebit, participanţii solicitînd ca următoarea conferinţă să dea o mai mare amploare acestui domeniu.

Lucrările celei de-a VI-a Conferinţe de Chimie-Fizică, s-au bucurat şi de atenţia mass mediei, prin note informative apărute în ziare şi prin prezentarea la TVR a unor secvenţe din şedinţa de deschidere.

Eforturilor făcute de organizatori li s-au alăturat sponsorii: PRODEXPORT S.A.Bucureşti, ROMFERCHIM S.A. Bucureşti, NAPOCHIM-Cluj Napoca, IMNR Bucureşti, TOP EDGE INTERNATIONAL-Craiova, care au contribuit material la buna organizare a conferinţei.

Aşa cum a subliniat la şedinţa de închidere acad.prof.dr.doc. V.Em.Sahini, a VI-a Conferinţă de Chimie-Fizică a însemnat nu numai un mijloc de a omagia personalitatea celui care a fost profesorul I.G.Murgulescu, ci şi un mod de a uni, prin mijloace specifice de exprimare, pe cei care studiază şi lucrează într-un domeniu dificil şi interesant-cel al chimiei fizice.

Cu experienţa acumulată la această conferinţă şi cu dorinţa ca cele care vor urma să se bucure de o bună participare şi apreciere, organizatorii speră la o întîlnire în anul 1994, la cea de-a VII-a Conferinţă de Chimie Fizică.

CRISTINA CIMPOERU

DIN CUVINTUL DE DESCHIDERE LA CEA DE A VI-A CONFERINŢĂ DE CHIMIE FIZICĂ 23-25 SEPTEMBRIE 1992

Onorată Asistenţă

Deschiderea lucrărilor celei de-a VI-a Conferinţe de Chimie Fizică constituie o îndreptăţită satisfacţie pentru toţi cei care îşi desfăşoară activitatea în acest domeniu şi în domenii conexe. În cei 16 ani, care au trecut de la precedenta conferinţă, peste unele colective de specialitate din ţara noastră au trecut, ca de altfel peste toată suflarea românească, multe şi variate greutăţi şi vicisitudini. Revoluţia din decembrie 1989 a reaşezat, cu încredere în viitor, Catedra de Chimie Fizică la locul ei firesc din cadrul Universităţii Bucureşti şi fostul centru, acum Institutul de Chimie Fizică în cadrul Academiei Române, adică acolo unde au fost create fiecare dintre ele. Şi desigur că bucuria noastră ar fi fost deplină dacă aici, în locul meu, acest cuvînt introductiv ar fi fost rostit de cel care şi-a legat viaţa şi numele de aceste două instituţii, le-a creat şi a vegheat la armonioasa lor dezvoltare şi deplina afirmare, Academicianul Ilie G. Murgulescu.

Despre complexa personalitate a creatorului de şcoală ştiinţifică în domeniul chimiei fizice, care a fost profesorul Murgulescu, s-a scris în diferite ocazii, atît în timpul vieţii sale cît şi după aceea. Dar nu cred că greşesc afirmînd că nu puteam aduce un elogiu mai sincer memoriei sale decît reluînd tradiţia conferinţelor de chimie fizică, pe care el le-a iniţiat şi, depăşind dificultăţi din ce în ce mai mari, a făcut să aibă loc primele cinci dintre ele, cu deplină încredere că această disciplină, poate una din cele mai dinamice ramuri ale ştiinţelor naturii, va putea să se afirme şi aici, în ţară, aducîndu-şi prin lucrările specialiştilor români, contribuţia la dezvoltarea patrimoniului ştiinţific mondial. Pentru că, să ne reamintim, profesorul nostru, care a trăit prin ampla tematică a lucrărilor sale, impresionanta dezvoltare a chimiei fizice în ultimele şase decenii, a avut o mare capacitate de a proiecta perspectiva de cercetare în numeroasele specialităţi ale acestui domeniu, fapt care l-a făcut să fie recunoscut unanim, ca fiind creator de şcoală ştiinţifică. Totodată împreună cu colaboratorii săi a reuşit să realizeze, în concret, în laborator, ipoteze de lucru a ceea ce constituia, în acel moment, numai un germene firav al adevărului ştiinţific. Şi acest lucru apărea pe temelia solidă a unei educaţii ştiinţifice temeinic constituite. Astfel, se menţionează dezvoltarea dată de profesorul Murgulescu chimiei fizice a fluidelor ionice în momentul cînd, la începutul celei de a doua jumătăţi a secolului nostru, acest domeniu doar începea să se afirme. Şi-a îndrumat colaboratorii să abordeze cu îndrăzneală, din multe puncte de vedere, respectivele fenomene fizico-chimice, realizînd nu numai un impresionant număr de valoroase lucrări ştiinţifice cu caracter fundamental şi în unele cazuri şi aplicativ, dar urmărind în special firul logic al explicaţiilor moleculare ale proceselor. Arhitectura complexă a gîndirii sale ştiinţifice îşi are, cred, explicaţia atît în talentul său înnăscut de cercetător, în imaginaţia sa bogată, cît şi în temeinica sa pregătire de specialitate, începută la Universitatea din Cluj în laboratorul marelui savant, care a fost academicianul Gheorghe Spacu şi avînd la chimie fizică pe cunoscutul profesorul Dan Rădulescu, continuată apoi la Universitatea din Leipzig, principalul centru al apariţiei chimiei fizice, sediul primei catedre şi primei reviste de specialitate, locul apariţiei teoriilor soluţiilor de electroliţi, unde a lucrat cu Fritz Weigert, specialist de renume în domeniul metodelor optice aplicate în chimie.

Este firesc de aceea ca, pe o direcţie bine conturată de preocupări privind teoria electroliţilor să se fi înscris şi interesul profesorului Murgulescu pentru noua clasă de electroliţi, care sînt fluidele ionice, pe care a dezvoltat- o cu multă originalitate, la nivelul cercetării mondiale, în deceniile al 7-lea şi al 8-lea ale secolului, aducînd contribuţii esenţiale experimentale şi teoretice.

O a doua ilustrare, prin care vreau să evoc complexa personalitate ştiinţifică a profesorului Murgulescu, priveşte interesul său pentru aplicaţiile determinărilor optice şi mecanicii cuantice în chimia fizică. În numeroase lucrări, profesorul Murgulescu a abordat o vastă tematică în care problemele de structură şi dinamică moleculară, de structură electronică a moleculelor, ionilor şi radicalilor liberi, de transformări chimice ale moleculelor au avut ca bază expertimentală diverse tehnici, în special spectrofotometrice, refractometrice, polarimetrice, magnetochimice etc, iar ca suport teoretic diferite variante ale metodelor cuantice de calcul, în special al orbitalelor moleculare.

În fine, pentru a completa acest larg diapazon de preocupări, se cuvine a reaminti valoroasele sale contribuţii în numeroase probleme de cinetică chimică, fotochimică şi radiochimică, de cinetică în diferite faze, de cataliză heterogenă, de termodinamică, de electrochimie şi coroziune etc. După cum, ca o întregire firească a preocupărilor sale de cercetare fundamentală, voi reaminti interesul arătat, reflectînd o concepţie profundă privitoare la complementaritatea acesteia cu aplicaţia concretă, industrială, a unor teme precum optimizarea obţinerii, în condiţiile uzinei de la Slatina, a aluminiului prin electroliza criolitului topit, protecţia anticorozivă a instalaţiilor metalice, descompunerea termică a metanului, elaborarea unor metode fizico-chimice de analiză etc.

.....

Acad. VICTOR SAHINI

Mult stimată Doamnă Elena Murgulescu,
Stimaţi oaspeţi,
Dragi colegi şi prieteni,

Astăzi este o zi solemnă pentru noi toţi, care ne găsim în acest amfiteatru, cu ocazia unui important eveniment "Cea de-a VI-a Conferinţă de Chimie Fizică" închinată memoriei profesorului Ilie Murgulescu, creatorul şcolii române de chimie fizică, şcoală de prestigiu internaţional.

De bună seamă, că în aceste zile frumoase de toamnă, un mare număr de foşti elevi şi colaboratori, de pe întreg cuprinsul ţării îşi îndreaptă gîndurile către omul cu suflet nobil, care în toate acţiunile sale a arătat multă înţelepciune şi atîta generozitate.

Odată cu a VI-a Conferinţă de Chimie Fizică se reia firul întrerupt în 1976, din motive bine cunoscute, legate de acea perioadă lungă şi nefastă, despre care nu numai că n-ar trebui să mai vorbesc, dar nici să ne mai amintim.

Cu toate condiţiile grele, datorită lipsei unei clădiri proprii, deşi a existat pînă în 1977, una special construită, indisolubil legată de numele şi stăruinţa Academicianului Ilie Murgulescu, cu toată lipsa unor aparate moderne de performanţă, cu toată lipsa de reviste şi cărţi la zi, cu toată cercetarea contractuală, socotită pînă nu demult, singura valabilă şi importantă, cu toată starea de spirit, în special, în capitală în decursul anului 1990, care a influenţat, într-o măsură de nedorit, cercetarea fundamentală, în ultimul timp aceasta începe să intre pe făgaşul normal.

Aceasta rezultă şi din numărul mare de lucrări (318) incluse în programul conferinţei, iar din expunerea acestora şi a discuţiilor, care se vor purta, se va putea trage o concluzie cu privire la nivelul ştiinţific al acestor cercetări, în comparaţie cu cele acumulate pe plan mondial.

Membrii Secţiei de Ştiinţe Chimice a Academiei Române au primit cu bucurie invitaţia Consiliului Ştiinţific al Institutului de Chimie Fizică şi a Catedrei de Chimie Fizică, care reprezintă cel mai frumos omagiu adus dascălului şi savantului Ilie Murgulescu.

El nu a avut numai iniţiativa înfiinţării acestor conferinţe, dar nu şi-a precupeţit nici sănătatea militînd pentru progresul învăţămîntului şi cercetării ştiinţifice fundamentale şi aplicate.

Desigur, prezenţa sa azi ar fi fost o mare bucurie pentru toţi, dar aceasta nu depindea nici de el şi nici de noi.

Poate pentru cine crede, el veghează de undeva asupra noastră şi deci să căutăm ca această manifestare ştiinţifică să fie la înălţimea scopului propus.

Şi acum, în numele Secţiei de Ştiinţe Chimice vă felicit pentru această iniţiativă, care rămîne o tradiţie şi urez mult succes Conferinţei de Chimie Fizică.

Acad. PETRU SPACU
Preşedintele Secţiei de Ştiinţe Chimice
a Academiei Române

ACADEMIA ROMÂNĂ
INSTITUTUL DE CHIMIE FIZICĂ "I. G. MURGULESCU"
1963 - 1993

Primele cercetări organizate în domeniul chimiei fizice din ţara noastră (în afara catedrelor de chimie fizică) au fost începute încă din anul 1949 în cadrul Secţiei de chimie fizică a Institutului de Fizică al Academiei Republicii Populare Române* (Măgurele). In anul 1954 prin reprofilarea institutelor Academiei RPR, Secţia de chimie fizică a fost transferată de la Institutul de Fizică la Centrul de Cercetări Chimice al Academiei RPR, care avea rolul să grupeze unităţile de cercetare din domeniul chimiei, din Bucureşti, pendinte de Academia RPR. Intre anii 1957-1963, Secţia de chimie fizică, din cadrul Centrului de Cercetări Chimice (director: C.D.Neniţescu), a fost condusă de Dumitru Cismaru (1904-1988). Din anul 1963, datorită faptului că profilul Centrului de Cercetări Chimice era prea extins, acesta a fost scindat în trei unităţi de cercetare independente Centrul de Chimie Fizică (director: Ilie G.Murgulescu - 1902-1991);- Centrul de Chimie Organică (director: Costin D. Neniţescu - 1902-1970); Centrul de Chimie Anorganică (director: Coriolan Drăgulescu - 1907-1977).

In cadrul Centrului de Chimie Fizică au fost menţinute şi dezvoltate preocupările iniţiale din domeniul cineticii chimice, al structurii şi termodinamicii sărurilor topite şi al coroziunii electrochimice. Odată cu dezvoltarea centrului şi dotarea sa cu aparatură modernă, au fost abordate şi alte domenii de cercetare, reflectate în profilul actual al institutului.

Din anul 1963, Centrul de Chimie Fizică a funcţionat în prima sa clădire proprie din str. Dumbrava Roşie 23, care devenind insuficientă, a ridicat problema extinderii spaţiului de cercetare. La începutul anului 1967 a fost dată în folosinţă, parţial, o nouă clădire cu laboratoare moderne şi spaţioase în str. Galaţi 31. In anul 1970, întreaga clădire din str. Galaţi a fost dată în folosinţă.

In anul 1967 secţia de Ştiinţe Chimice a Academiei RSR a luat hotărîrea, aprobată de prezidiul Academiei RSR, de a reprofila unele secţii din Centrul de Chimie Fizică şi Centrul de Chimie Organică, ambele din Bucureşti şi Institutul de Chimie Macromoleculară "Petru Poni" din Iaşi. In ceea ce priveşte Centrul de Chimie Fizică, reprofilarea sa a constat din următoarele: transferarea Secţiei de fizico-chimia macromoleculelor de la Centrul de Chimie Fizică din Bucureşti, la Institutul de Chimie Macromoleculară "Petru Poni" din Iaşi transferarea Secţiei de cataliză de la Centrul de Chimie Organică la Centrul de Chimie Fizică; transformarea Secţiei de cinetică chimică şi cataliză din Centrul de ChimieFizică în Secţia de cinetică chimică.

Pe baza hotărîrii Prezidiului Academiei RSR din martie 1969, Centrului de Chimie Fizică i s-a alăturat Centrul de Chimie Anorganică, ale cărui secţii s-au reprofilat pe cercetări de chimie fizică din domeniul legăturii chimice şi al electrochimiei.

Ca urmare a Hotărîrii Consiliului de Miniştri din februarie 1970, Centrul de Chimie Fizică a fost preluat din administraţia Academiei RSR, de către Ministerul Educaţiei şi Invăţămîntului, fiind astfel integrat în reţeaua unităţilor de cercetare, care aparţineau acestui minister.

Prin Decretul Consiliului de Stat al RSR nr. 657 din 12 decembrie 1973, Centrul de Chimie Fizică a trecut din subordinea ştiinţifică a Ministerului Educaţiei şi Invăţămîntului, sub cea a Institutului Central de Cercetări Chimice (devenit ulterior Institutul Central de Chimie conform Decretului Consiliului de Stat nr. 112 din 5 mai 1977), pentru ca ulterior prin Decretul Consiliului de Stat al RSR nr. 35 din 1 aprilie 1975, Centrul de Chimie Fizică să treacă din subordonarea administrativă a Ministerului Educaţiei şi Invăţămîntului, în subordonarea administrativă a Institutului Central de Cercetări Chimice al Ministerului Industriei Chimice, devenit ulterior Ministerul Industriei Chimice şi Petrochimice. Ca urmare a acestor măsuri, Centrului de Chimie Fizică i se ridică personalitatea juridică.

In anul 1977, Centrul de Chimie Fizică este mutat din cele două clădiri proprii, pe platforma Institutului de Cercetări Chimice (ICECHIM) din Bucureşti.

La data de 17 ianuarie 1990, personalul de Chimie Fizică întrunit în adunarea generală, a adoptat rezoluţia reafilierii la Academia Română, proaspăt renăscută prin Decretul-Lege nr. 4 din 6 ianuarie 1990 emis de Consiliul Frontului Salvării Naţionale.Pe aceeaşi dată a fost abrogat Decretul Consiliului de Stat nr. 97/1984 privind măsurile de reorganizare a aparatului central al Academiei RSR şi a unităţilor din subordine.

Pe data de 2 februarie 1990 în Adunarea Generală extraordinară este adoptat Statutul Academiei Române.

Guvernul României prin Hotărîrea nr. 400 din 12 aprilie 1990, hotărăşte trecerea Centrului de Chimie Fizică din subordinea Ministerului Industriei Chimice şi Petrochimice (MIChP), sub cea a Academiei Române**, cu recunoaşterea personalităţii juridice şi denumirea de Institutul de Chimie Fizică al Academiei Române.

La propunerea Secţiei de Ştiinţe Chimice , biroul Prezidiului Academiei Române a aprobat la 14 aprilie 1992 crearea, din cadrul Institutului de Chimie Fizică, a unui "Grup de cercetare în domeniul chimiei anorganice şi coordinative" cu profil de cercetare fundamentală şi avansată condus de prof. Maria Brezeanu, membru corespondent al Academiei Române. Grupul va funcţiona pe lîngă Secţia de Ştiinţe Chimice a Academiei Române.

In cadrul institutului se fac cercetări, în principal, fundamentale şi avansate. Institutul colaborează în domeniul cercetării ştiinţifice cu alte instituţii din ţară şi participă de asemenea la elaborarea şi înfăptuirea unor programe naţionale de cercetare.Institutul organizează dezbateri, consfătuiri şi manifestări ştiinţifice naţionale. De asemenea încheie acorduri şi colaborează în domeniul cercetării ştiinţifice cu alte academii sau instituţii similare din alte ţări.

Odată cu preluarea Centrului de Chimie Fizică de către Academia Română, sub forma Institutului de Chimie Fizică,

---

*In acest material s-au păstrat denumirile originale

**Pentru detalii, vezi "Academia Română", Anuar 1990; Editura Academiei Române; Bucureşti 1991

acesta a fost reprofilat în sensul dezvoltării în viitor a cercetărilor fundamentale şi avansate conform noului statut al Academiei Române, astfel încît în momentul de faţă are următoarea structură organizatorică: laboratorul 1: Chimie cuantică şi structură moleculară; laboratorul 2: Termodinamică chimică;laboratorul 3: Cinetică chimică;laboratorul 4: Chimia suprafeţelor şi cataliză;laboratorul 5: Electrochimie şi coroziune;laboratorul 6: Săruri topite;laboratorul 7: Combinaţii oxidice şi ştiinţa materialelor; laboratorul 8: Metode de separare;laboratorul 9: Chimia coloizilor, colectivul: Aparatură ştiinţifică.

Pe lîngă laboratoarele şi colectivele sale de cercetare, Institutul de Chimie Fizică posedă ca unităţi auxiliare o bibliotecă pentru documentare, un atelier de prototipuri (mecanic, electric, electronic şi de sticlărie) şi patru servicii funcţionale. In condiţiile stabilite de lege, Institutul de Chimie-Fizică al Academiei Române poate acorda titlul ştiinţific de doctor şi poate promova propriul personal ştiinţific prin acordarea de grade ştiinţifice.

Conducerea Centrului de Chimie Fizică a fost încredinţată între anii 1963-1977 lui Ilie G. Murgulescu, academician, profesor titular, şef al catedrei de chimie fizică de la Universitatea din Bucureşti, din anul 1949 pînă în anul 1972. Odată cu mărirea centrului (în 1967) postul de director adjunct ştiinţific a fost încredinţat între anii 1967-1970 prof. Octavian Radovici, iar între anii 1971-1975 dr. doc. Dumitru I.Marchidan şi prof. Victor Em. Sahini, membru corespondent al Academiei RSR. Intre anii 1977-1990, direcţia centrului a fost încredinţată prof. dr. doc. Constantin Luca, şeful catedrei de chimie analitică din cadrul Facultăţii de Chimie Industrială a Institutului Politehnic din Bucureşti.

De la începutul anului 1990, conducerea Institutului de Chimie Fizică este asigurată de dr. chim. Mihai V. Popa în calitate de director ales prin majoritatea absolută de toţi salariaţii institutului şi confirmat de Prezidiul Academiei Române, cu avizul secţiei de specialitate. El este ajutat de dr. Niculae I. Ionescu în calitate de director adjunct ştiinţific şi dr. Mircea Olteanu în calitate de secretar ştiinţific, aleşi de consiliul ştiinţific al Institutului de Chimie-Fizică, confirmaţi de Prezidiul Academiei Române, cu avizul secţiei de specialitate.Pentru îndrumarea şi coordonarea activităţii ştiinţifice, precum şi a altor activităţi din institut, directorul este ajutat în activitate sa de un consiliu ştiinţific.

In cadrul Institutului de Chimie Fizică îşi desfăşoară activitatea un număr de 266 de persoane, din care 166 cadre de cercetare. Dintre aceştia 123 sunt cercetători ştiinţifici, iar 33 sunt personal de cercetare auxiliar cu studii superioare. Un număr de 100 de persoane sunt auxiliari (tehnicieni, muncitori, laboranţi).

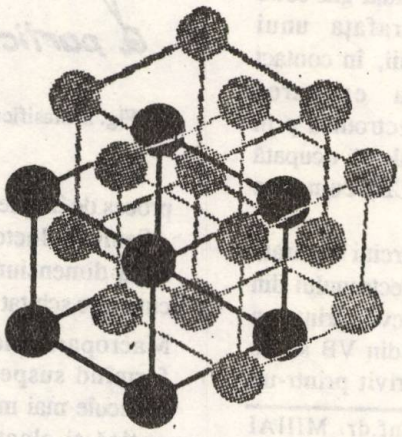
La data de 5 noiembrie 1991 în cadrul consiliului ştiinţific reunit al Institutului de Chimie Fizică şi al Catedrei de Chimie Fizică din cadrul Facultăţii de Chimie a Universităţii din Bucureşti s-a propus ca institutul să primească numele celui care l-a creat şi condus ştiinţific mai mult de un sfert de secol, I.G.Murgulescu.

Propunerea a fost aprobată de Prezidiul Academiei Române sub forma: Institutului de Chimie Fizică "I.G.Murgulescu", al Academiei Române.

I.G.Murgulescu a desfăşurat o bogată activitate de îndrumare ştiinţifică şi sub forma pregătirii a numeroşi doctoranzi, ce şi-au susţinut teza de doctorat sub directa lui conducere. Din cadrul centrului, putem enumera:

D.I.Marchidan - Pile de concentraţie cu săruri topite, 1962; Ştefania Zuca - Contribuţii la studiul viscozităţii şi conductivităţii electrice a sărurilor topite, 1964; Iuliana Vartires - Comportarea electrochimică a păturilor subţiri ale metalelor din grupa 11, 1969; N.I.Ionescu - Efectul chemosorbţiei oxigenului asupra proprietăţilor electrice ale straturilor subţiri de cupru şi argint, 1969; Letiţia Topor - Studiul vaporilor unor halogenuri alcaline prin metoda presiunilor de vapori, 1970; M.I.Vass - Contribuţii la studiul adsorbţiei unor gaze pe straturi subţiri metalice de cupru, argint şi aur, prin metoda potenţialului suprafeţei şi a calorimetriei de adsorbţie, 1970; D.Topor - Numere de transport şi mobilităţi cationice în azotaţi monovalenţi topiţi, 1971; Ludmila Popescu - Potenţiale de difuzie în săruri topite, 1975; C. Telea - Capacităţi calorice la săruri topite simple, 1975; Cornelia Costea (1940-1991) - Contribuţii la oxidarea metanului la temperaturi înalte în tuburi de şoc, 1981; P.Budrugeac - Termodinamica interacţiei gazelor cu suprafeţe solide, 1981; Monica Căldăraru - Contribuţii la cinetica reacţiei de oxidare catalitică a unor olefine inferioare, 1983; Mihaela Melania Bozeşanu (1944-1992). Contribuţii la cinetica reacţiei de piroliză omogenă a hidrocarburilor. Piroliza n-heptanului, 1986.

DUMITRU MARCHIDAN



TATIANA ONCESCU
MIHAI CONTINEANU
CRISTINA GAVRILĂ

Sistem model cu suspensii de CdS, generator de H_2 la iradiere cu lumină din vizibil

C.Z.: 541. 182. 6

One studied the effect of visibile light on CdS suspensions into a Na_2S solution which evolves H_2 . The increase of H_2 yield was secured by adding a redox catalyst RuO_2 or a couple of RuO_2/PT catalysts . The influence of CdS coupling with TiO_2 was also tested. Other factors as the irradiation time and the particle size of the CdS photosensitizer were also examined. Our results permitted the optimization of the system studied.

Problema conversiei fotochimice, adică a conversiei energiei luminoase (solare) în energie chimică (un combustibil, de exemplu H_2) a devenit o preocupare de vîrf, în ultimii 20 de ani. In acest scop au fost folosiţi fotosensibilizatori anorganici (complecşi de metale tranziţionale) şi organici (diverşi coloranţi) în soluţii apoase omogene, direcţie în care şi colectivul nostru a avut preocupări [1,2]. Rezultatele din literatură asupra diverselor sisteme investigate au demonstrat fezabilitatea problemei, dar nu au dat speranţe în ceea ce priveşte elaborarea unei tehnologii de interes industrial, randamentele în H_2 fiind prea coborîte. De aceea s-a trecut la studiul aceloraşi sau al altor sisteme în medii microeterogene sau eterogene, condiţii în care randamentul în H_2 a crescut simţitor. Un loc prioritar îl ocupă folosirea micelelor, direcţie către care s-au îndreptat şi preocupările autorilor [3], precum şi folosirea suspensiilor sau coloizilor de semiconductori anorganici ca în această lucrare. Intr-adevăr în ultimii ani, de un deosebit interes atît din punct de vedere fundamental cît şi al aplicaţiilor practice în problema conversiei energiei solare s-au bucurat procesele fotoinduse cu transfer de electron la interfaţa gaz-solid sau lichid-solid şi anume pe suprafaţa unui semiconductor excitat sub acţiunea luminii, în contact cu un cuplu redox potrivit. La excitarea semiconductorului are loc o tranziţie electronică prin deplasarea unui electron din banda de valenţă ocupată (VB) în banda de conducţie vacantă (CB) cum este ilustrat în figura 1.

Timpul de viaţă al acestei perechi de sarcini separate este suficient de lung pentru a permite electronului din (CB) să fie capturat de un acceptor adecvat printr-un transfer interfacial de electron, iar golul din VB să fie completat de electronul unui donor potrivit printr-un proces de întuneric cu transfer de electron interfacial.

Prof dr.doc. TATIANA ONCESCU, conf.dr. MIHAI CONTINEANU şi diplomat stud. CRISTINA GAVRILĂ, Universitatea Bucureşti. Facultatea de Chimie.

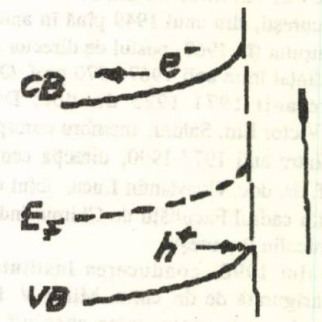


Fig. 1 Fotoexcitarea la un semiconductor de tip *n* ; F = nivel Fermi

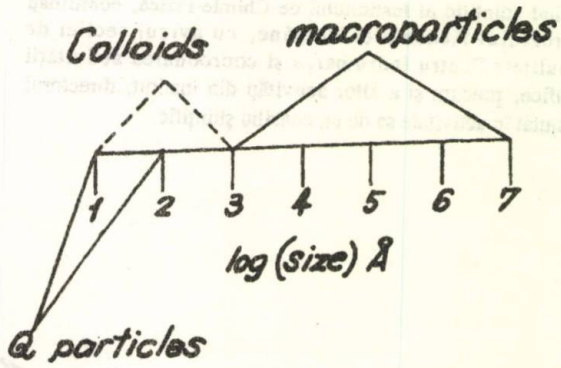


Fig. 2 Clasificarea semiconductorilor după dimensiunea particulelor

Semiconductorii pot fi clasificaţi în două categorii după dimensiunile lor: coloizi şi macroparticule, aşa cum este schiţat în figura 2.

Macroparticulele au dimensiuni ce depăşesc 10^3Å formînd suspensii turbide, în timp ce coloizii sînt particule mai mici, formînd soluţii clare cu comportare optică şi electrică normală. Cei mai mici coloizi, particulele "*Q* ", manifestă efecte de dimensiuni

cuantice. Acest tip de efecte au loc atunci cînd raza Bohr a primului exciton din semiconductor este comensurabilă sau mai mare decît aceea a particulei [4].In cazul CdS, r_B = 24Å, deci efecte de dimensiune cuantice sînt de aşteptat la particule cu raza sub această valoare.

Obţinerea de H_2 din H_2O în prezenţa particulelor de semiconductori sub acţiunea luminii este o problemă tot mai mult abordată în ultima vreme. Materialele cu o zonă interzisă (band gap) mică, cum este cazul CdS [5] şi V_2O_5 [6] prezintă fotoactivitate în vizibil. Poziţia energetică pentru CB şi VB trebuie să fie astfel încît să includă potenţialele de reducere E_F (H_2O/H_2) şi oxidareE_F (H_2O/O_2) ale apei, condiţie satisfăcută de CdS, $SrTiO_3$ şi TiO_2 (anastase).

Obţinerea de H_2 prin scindarea hidrogenului sulfurat tot cu lumină din vizibil, este de asemenea de mare importanţă deoarece H_2S se găseşte în gazul natural şi apare în cantităţi mari ca un produs secundar nedorit în industria cărbunelui şi a petrolului [7].Aşadar, procesul de scindare a H_2S pentru a se obţine H_2 ar putea fi folosit în procedeele industriale, în care se formează H_2S sau diferite sulfuri inutilizabile. Intr-o anume manieră un astfel de sistem mimează de asemenea funcţionarea unei bacterii fotosintetice, care foloseşte sulfura ca donor de electron pentru reducerea apei la hidrogen gaz.

Materiale şi metode experimentale

S-a folosit ca semiconductori de tip *n* CdS (B.D.H. p.a.) şi TiO_2 (anastase) Loeba p.a.. S-a ales drept catalizatori redox RuO_2 (Merck) şi Pt coloidală preparată "in situ" la iradierea cu lumină din vizibil a unor soluţii de K_2PtCl_6.CdS a fost mojarat împreună cu RuO_2 şi menţinuţi prin agitare ca suspensii într-o soluţie dezaerată de Na_2S (Merck p.a.) *p* H 13. S-a folosit o lampă de Hg 250 W, iar fiolele, ce conţineau probele de iradiat erau dispuse în jurul sursei de lumină de care erau separate printr-un manşon, prin care circula apă rece, într-un dispozitiv descris într-o lucrare anterioară [2]. S-a lucrat cu un flux radiant $\emptyset = 1,88 \times 10^{-8}$ einst/s.

In prealabil au fost testate proprietăţile opto-electrice ale sulfurii de cadmiu folosită. Astfel din semilărgirea spectrului de absorbţie al unui film de CdS s-a calculat o zonă interzisă de energie E_g = 2,38 eV în bună concordanţă cu cea din literatură. Din dependenţa conductivităţii filmului de CdS de temperatură (pe intervalul 20-140°C) s-a calculat o valoare E_d = 0,86 eV pentru nivelul unei benzi locale, care poate explica prezenţa electronilor de conducţie suplimentari, comparativ cu un semiconductor intrinsec. Hidrogenul rezultat la iradierea probelor a fost determinat gaz cromatografic (Carlo Erba), folosind argon ca gaz purtător.

Rezultate şi discuţii

Sistemul investigat CdS/RuO_2 într-o soluţie concentrată de Na_2S (0,1 M) funcţionează conform schemei din figura 3.

Iradierea cu radiaţii de energie a zonei interzise produce perechea electron-gol, care difuzează către suprafaţa particulei de CdS.

Golurile din VB oxidează sulfura din soluţie la sulf coloidal, în timp ce electronii din CB reduc protonii la hidrogen gaz. In sprijinul acestui mecanism de funcţionare a sistemului vine efectul obţinut la folosirea unui catalizator redox (în cazul nostru RuO_2 care accelerează acest din urmă proces. Preparînd probe cu un conţinut variabil în RuO_2 la o cantitate constantă de CdS (100 g) s-au obţinut rezultatele din tabelul 1, după 2 1/2 h de iradiere.

Se observă o creştere sensibilă a cantităţii de H_2 (degajată dintr-o probă de 5 ml soluţie) cu creşterea cantităţii de catalizator, urmată de o creştere monotonă tinzînd către un palier. Această comportare se datorează în mare parte faptului că pulberea brună de Ru O_2 din suspensie devine un ecran din ce în ce mai dens pentru radiaţii, reducînd absorbţia luminii de către semiconductorul CdS. Pe de altă parte RuO_2, în anumite condiţii, poate cataliza şi reacţia golurilor pentru oxidarea apei [8].

$$4h^+ + 2H_2O \longrightarrow O_2 + 4H^+ \qquad (1)$$

ceea ce contribuie tot la micşorarea randamentului de H_2 , prevenind în acelaşi timp fotocoroziunea la interfaţă *n* - CdS/RuO_2 :

$$2h^+ + CdS \longrightarrow Cd^{+2} + S \qquad (2)$$

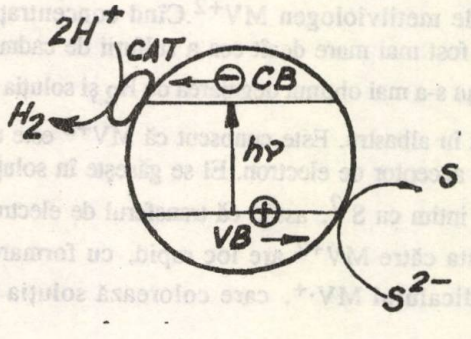


Fig. 3 Mecanismul de funcţionare a sistemului semiconductor CdS - catalizator redox RuO_2 sub acţiunea luminii

Tabelul 1

VARIAŢIA CANTITĂŢII DE H_2 DEGAJAT, CU ADAOUSUL DE CATALIZATOR REDOX

$gRuO_2$/100g CdS	0	1	2	3	4	5	6
µmoli H_2/5 ml	0,4	6,3	8,1	17,2	24,0	27,3	29,6

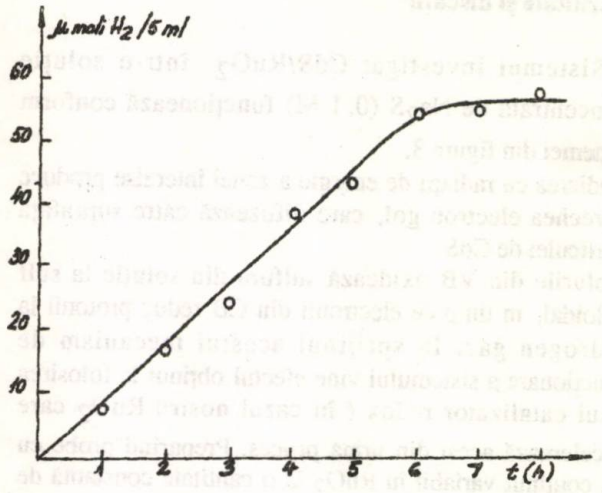


Fig. 4 Dependenţa cantităţii de H_2 degajată de timpul de iradiere

Iradierea prelungită a uneia dintre probe, 6g RuO_2/100g CdS prezintă pentru evoluţia de H_2 comportarea din figura 4.

Pe parcursul primelor 6 h de iradiere se obţine o dependenţă liniară, ceea ce a permis calcularea vitezei de reacţie de 5 x 10^{-7} Ms^{-1}. La expuneri şi mai mari, cantitatea generată de H_2 prezintă tendinţă de aplatizare, deci în condiţiile noastre experimentale nu este necesară prelungirea iradierii la timpi aşa mari.

In concordanţă cu schema din figura 2 prin această reacţie de reducere, banda de conducţie se regenerează revenind la starea sa anterioară absorbţiei de lumină.

Regenerarea benzii de valenţă se realizează prin reacţia golurilor cu S^{-2}, o reacţie foarte rapidă cu formare de sulf coloidal, procesul global avînd loc cu un randament ridicat - 50% [9-11]. Pentru confirmarea rolului acestei reacţii de întuneric s-a efectuat o serie de experimente în prezenţă de metilviologen MV^{+2}.Cînd concentraţia acestuia a fost mai mare decît cea a sulfurii de cadmiu 7x10^{-3}M nu s-a mai obţinut degajarea de H_2 şi soluţia s-a colorat în albastru. Este cunoscut că MV^{+2} este un foarte bun acceptor de electron. El se găseşte în soluţie în contact intim cu S^{-2}, astfel că transferul de electron de la acesta către MV^{+2} are loc rapid, cu formarea cation radicalului $MV^{\cdot +}$, care colorează soluţia în albastru:

$$2MV^{2+} + S^{-2} \longrightarrow 2MV^{\cdot +} + S \qquad (3)$$

Agitînd puternic soluţia, coloraţia dispare pentru scurt timp probabil prin reacţia cu O_2 atmosferic:

$$MV^{\cdot +} + O_2 \longrightarrow MV^{+2} + O_2^{\cdot -} \qquad (4)$$

apoi, iar se realbăstreşte şi aşa mai departe. In aceste condiţii regenerarea benzii de valenţă se face mai curînd prin recombinarea electron (CB) - gol (VB) proces foarte rapid, care scade randamentul în H_2, decît prin recombinarea golurilor cu vacanţele de sulf, proces mult mai lent:

$$h_{VB}^{+} + V_S \longrightarrow V_S^{+} + h\upsilon' \qquad (5)$$

care ar trebui să fie însoţită şi de emisie la λ=660nm, fluorescenţa fiind stinsă de cationul MV^{+2} din soluţie[12-14].

a Cuplarea semiconductorului

Intr-o altă serie de experimente s-a procedat la cuplarea semiconductorului CdS cu alt semiconductor TiO_2 în cantităţi variabile, în prezenţa aceluiaşi catalizator RuO_2. Rezultatele obţinute sînt prezentate în tabelul 2.

Tabelul 2

VARIAŢIA DE H_2 DEGAJAT, CU CANTITATEA DE TiO_2 PENTRU RAPORTUL 6g RuO_2/100g CdS; t_{irad}=4h; v = 5ml soluţie

g TiO_2	0	3	6	9	20	30	40	50	100	150
μmoli H_2	39	41,0	47,0	55,2	77,3	59,5	57,3	56,3	52,5	50,2

Se observă o creştere spectaculoasă în evoluţia de H_2 pînă la o valoare de 20g TiO_2. Se înregistrează apoi o descreştere continuă, dar valoarea cantităţii de H_2 rămîne mai mare decît aceea obţinută în absenţă de TiO_2.Literatura [15-17] atribuie această comportare transferului rapid de electron de la CdS la TiO_2 :

$$e^{-}_{CB}(CdS) \longrightarrow e^{-}_{CB}(TiO_2) \qquad (6)$$

care competiţionează eficient cu procesul de recombinare electron-gol din CdS şi facilitează transferul de sarcină necesar pentru obţinerea produşilor de reacţie:

$$2h^{+}_{VB}(CdS) + S^{-2} \longrightarrow S_n \qquad (7)$$

$$nS + S^{-2} \longrightarrow S_n^{-2} \qquad (8)$$

$$2e^{-}(RuO_2/TiO_2) + 2H_2O \longrightarrow H_2 + OH^{-} \qquad (9)$$

De altfel studii electrochimice efectuate cu soluţii apoase alcaline de Na_2S ce conţin CdS şi TiO_2 coloidali, au arătat că potenţialele de bandă plată a celor doi semiconductori sînt foarte apropiate, dovadă că la iradiere cu U.V. (unde absoarbe TiO_2) are loc transferul invers de electron din ecuaţia (6). Descreşterea cantităţii de H_2 cu creşterea de TiO_2 adăugat, se explică tot prin ecranarea produsă de suspensia abundentă de TiO_2, în absorbţia radiaţiilor de către CdS.

b Cuplarea catalizatorului

Preparînd probe cu acelaşi raport 6g RuO_2/100g CdS dar adăugînd cantităţi variabile din catalizatorul Pt coloidal preparat "in situ" prin iradiere, s-au obţinut după 4h de iradiere următoarele rezultate(tabelul 3).

Tabelul 3

VARIAŢIA DE H_2 CU CONCENTRAŢIA Pt COLOIDALE IN 5ml soluţie; t_{irad} =4 h PENTRU 6g RuO_2/100g CdSS

g Pt	0	$1x10^{-3}$	0,5	1	2
µmoli H_2	39	114,4	27,2	17,4	8,4

Se observă că în prezenţa unei cantităţi mici de catalizator Pt, evoluţia de H_2 este substanţial mărită prin reacţia:

$$Pt + e^- + H^+ \longrightarrow Pt + 1/2\ H_2 \qquad (10)$$

probabil datorită dimensiunilor mici ale particulelor de Pt coloidală [18-20]. Şi în acest caz se observă că la concentraţii mai mari de Pt cantitatea generată de H_2 scade, ajungînd chiar mai mică decît cea obţinută în absenţa lui. Cauza este afectarea absorbţiei luminii de către CdS în prezenţa particulelor negricioase de Pt.

In final s-a testat influenţa dimensiunii particulei absorbante de CdS asupra generării de H_2. Rezultatele obţinute după 2h de iradiere a unor probe cu suspensie de CdS (1g), respectiv cu CdS coloidal preparat conform [21] sînt edificatoare (tabelul 4).

Tabelul 4

VARIAŢIA CANTITĂŢII DE H_2, CU DIMENSIUNEA PARTICULEI DE CdS SOLUŢIE; i_{irad} =2h IN ABSENŢĂ DE RuO_2

	CdS suspensie	CdS coloidal
µmoli H_2 / 5ml	$0,76 \times 10^{-4}$	5700×10^{-4}

Concluzii :

Rezultatele experimentale obţinute în acest studiu permit optimizarea sistemului în scopul măririi randamentului de H_2. Astfel:

- raportul 6g RuO_2/100g CdS este optim pentru o iradiere de 2 1/2 h;
- prelungirea timpului de iradiere pînă la 6h duce la creşterea randamentului de H_2 după o cinetică de ordinul zero;
- prezenţa unui al doilea semiconductor, TiO_2, în cantităţi moderate favorizează degajarea de H_2;
- adaosul de Pt coloidală în cantităţi mici (10^{-3} M) dublează practic cantitatea de H_2, generată după 4h de iradiere;
- concomitent cu obţinerea de H_2 are loc şi oxidarea ionilor de S^{-2} la sulf coloidal, încît conversia energiei solare printr-un astfel de sistem poate constitui totodată şi un procedeu de depoluare a apelor sulfuroase.

Bibliografie

1. ONCESCU, T., CONTINEANU, M. şi IONESCU, S.G., Rev.Roum.Chim., **27**, nr.1, 1982, p.95
2. ONCESCU, T., ŞTEFAN, M. şi IONESCU, S.G., Rev.Roum. Chim., **32**, nr.9-10, 1987, p.953
3. ONCESCU, T., CONTINEANU, M., OLTEANU, M., LECA, M. şi MEAHCOV, L., Rev. Roum.Chim., **32**, nr.7 1987, p.637
4. GRÄTZEL, M., Photoinduced Electron Transfer, Part D, Ed. M.A. Fox şi M. CHANON, Elsevier, 1988, Cap. 6.3, p.399
5. KHAN.M.M.T., BHANDWAJ, R.C. şi JADHAR, C.M., J.Chem.Soc.Chem.Comm., 1985, p.1690
6. NAMAN, S.A., ALIWI, S.M. şi Al-EMARU, K., Nouv.J.Chim., **9**, 1985, p.687
7. HYNE, J.B., Chem.Tech., 1982, p.628
8. KALYANASUNDARAM, K., GRÄTZEL, M. şi PELIZZETI, E., Coord.Chem.Rev., **69**, 1986, p.57
9. BOGARELLO, E., KALYANASUNDARAM, K. GRÄTZEL, M. şi PELIZZETI, E., Helv.Chim.Acta, 65, 1982, p.243
10. BÜHLER, N., MEIER, K. şi REBER, J.F., J.Phys.Chem., **88**, 1984, p.3261
11. THEWISSEN, D.H.M.W., TIMMER, K., EENHORST-REINTEN, M., TINNEMANS, A.H.A. şi MACKOR, A., Nouv.J.Chim., **7**, 1983, p.191
12. TOJITIK, A., WELLER, H., KOCH, U. ş HENGLEIN, A., Ber. Bunsenges. Phys. Chem., **88**, 1984, p.969
13. HENGLEIN, A., Ber. Bunsenges, Phys. Chem., **86**, 1982, p.301
14. RAMSDEN, J.J. şi GRÄTZEL, M., J. Chem. Soc. Farad. Tran. I, **80**, 1984, p.919
15. SERPONE, N., BOGARELLO, E. şi GRÄTZEL, M., J.Chem. Soc. Chem. Comm., **80**, 1984, p.342
16. SERPONE, N., BOGARELLO, E., PELIZZETI, E. şi BARBENI, M., Chim. Ind., **67**, 1985, p.318
17. BOGARELLO, E., KIWI, J., PELIZZETI, E., VISCA, M. şi GRÄTZEL, M., Nature. 289, 1981, p.158
18. KIWI, J. şi GRÄTZEL, M., J.Am.Chem.Soc., **101**, 1979, p.7214
19. BREEGER, P.A., CUENDET, P. şi GRÄTZEL, M., J.Am.Chem.Soc,, **103**, 1981, p.2923
20. KIWI, J. şi GRÄTZEL, M., Nature, 281, 1979, p.657
21. NOSAKA, Y., FOX, A.M., J.Phys.Chem., **90**, 1986, p.6521

VICTOR Em. SAHINI
MONICA ANDREI
LILIANA BIRLĂ

Stabilitatea unor radicali rezultaţi la iradierea γ a ligninei

C.Z: 547.992.3

In order to explain the remarkable stability, in vacuum, of some radicals obtained as the result of γ - irradiation of lignine (powder), a HMO treatment has been carried out for some cases, five radicals supposed to be formed during γ irradiation. The impair electron was assumed to take part in the delocalization of π– electrons.
The values obtained for the delocalization energy per electron proved the relative stability of some of these radicals. The impair electron appears to be distributed mainly among atoms near the position of bond breaking.

Intr-o lucrare anterioară [1] s-a arătat că la iradierea γ a ţesutului vegetal uscat se obţine o mare varietate de radicali, rezultaţi în special, de la celuloză şi lignină. Spectrul RES al probelor iradiate se modifică în timp, semnalul nemaiavînd, după cîteva zeci de ore, structura în care se puteau distinge cele 5 linii datorate radicalilor observaţi în cazul celulozei pure γ-iradiate şi ajungîndu -se la un semnal unic, ce corespunde la $g \approx 2,0038$. S-a emis, cu această ocazie, ipoteza că procesul de recombinare, cu rol hotărîtor în scăderea în timp a numărului de radicali, prezintă o mai mare eficacitate în cazul celulozei decît în cel al ligninei.

In această lucrare s-a urmărit efectul iradierii γ asupra ligninei şi a fost explicată stabilitatea radicalilor astfel generaţi, utilizînd rezultate ale calculelor de orbitale moleculare referitoare la sisteme de electroni π ale unor fragmente din aceste macromolecule.

Lignina reprezintă un grup de compuşi moleculari amorfi constituiţi din unităţi structurale propanice, între care sînt intercalate frecvent cicluri benzenice, cel mai adesea tri-, mai rar tetrasubstituite, adesea metoxilate, subansambluri unite între ele prin legături eterice sau carbon-carbon [2]. Din punctul de vedere al structurii electronice π, macromoleculele de lignină apar formate din regiuni în interiorul cărora se poate defini delocalizarea acestor electroni; între diferite regiuni însă, conjugarea electronilor π este practic întreruptă. In prezenta lucrare s-a urmărit stabilitatea radicalilor rezultaţi prin scindarea homolitică a unor legături chimice τ din aceste subansambluri.

Partea experimentală

S-a folosit lignina de molid, de puritate 95%, obţinută de la Institutul de Chimie Macromoleculară" Petru Poni" din Iaşi. Iradierea în doze de pînă la 9 Mrad, s-a făcut în tuburi de sticlă vidate, cu cuante γ de energie 661,65Kev de la o sursă de ^{137}Cs. Spectrele RES au fost obţinute cu ajutorul unui spectrometru ART-5.

Acad.prof. dr. VICTOR Em. SAHINI ,chim. MONICA ANDREI şi chim. LILIANA BIRLĂ, Universitatea Bucureşti. Facultatea de Chimie.

Radicalii liberi formaţi au fost puşi în evidenţă printr-un semnal intens simetric, identic cu cel observat în lucrarea anterioară [1], după un timp suficient de lung de iradiere.

Faptul că, în timp de mai multe săptămîni, semnalul RES îşi modifică numai foarte puţin intensitatea, constituie o confirmare a presupunerii că radicalii de viaţă lungă, observaţi anterior, se datoresc ligninei.

Partea teoretică

Dată fiind diferenţa mare (de cîteva ordine de mărime) între energia cuantelor γ şi cea a legăturilor chimice din macromoleculele ligninei, s-a considerat, ca fiind la fel de probabilă, scindarea homolitică a oricărei legături chimice, cu formarea de radicali.

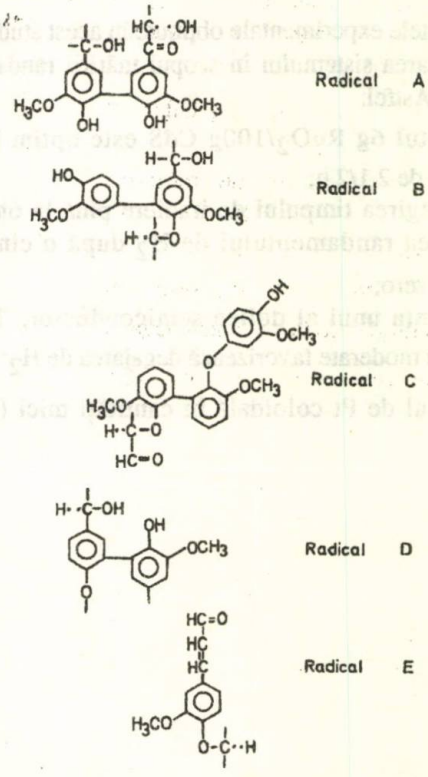


Fig.1 Structura moleculară a unor radicali rezultaţi la iradierea γ a ligninei

Tabelul 1

PARAMETRII HETEROATOMILOR IN CALCULUL ORBITALELOR MOLECULARE

Atom	*h*	Legătura chimică	*k*
Ö	1	C = O	1
Ö	2	C – O	0,8

Din modelul de structură moleculară a ligninei (Adler, 1977) au fost alese 5 fragmente, notate *A, B, ...E*, diferite structural şi constituind fiecare cîte un radical π, subansamblu în care are loc delocalizarea electronilor π(fig.1). Utilizînd metoda Hückel a orbitalelor moleculare [3] şi parametrii prezentaţi în tabelul 1 [4], au fost calculate valorile şi vectorii proprii corespunzători electronilor π ai fiecărui radical, considerînd că şi electronul impar face parte din sistemul electronic delocalizat.

Pentru fragmentele moleculare cu legătură bifenilică, s-a urmărit şi influenţa rotirii relative a unui plan benzenic în raport cu celălalt, asupra energiei de delocalizare.

Rezultate

Calculul energiei de delocalizare (*ED*) şi al valorii acesteia per electron π (*e.d.*), care s-a dovedit a constitui un bun criteriu pentru compararea stabilităţii sistemelor de electroni π în moleculele polietilenice şi aromatice [5], a condus în cazul celor 5 radicali studiaţi, la rezultatele cuprinse în tabelul 2. Se observă că radicalii A şi D apar ca fiind cei mai stabili, urmaţi în ordine de B, C şi comparativ mult mai instabil, E. Cu toate că asemenea rezultate dau posibilitatea ordonării moleculelor după stabilitate în cadrul unor clase similare de compuşi, se menţionează că unele din valorile *e.d.* obţinute în această lucrare sînt comparabile cu rezultate similare din domeniul, intens studiat, al radicalilor hidrocarburilor; de exemplu radicalului ciclopentadienil îi corespunde valoarea *e.d.*=0,370β, iar anionului respectiv *e.d.*=0,412 β, aceasta din urmă fiind direct observabil pe cale spectroscopică şi remarcabil de stabil în unii solvenţi [6]. Pe de altă parte la benzen *e.d.*=0,333 β,

Tabelul 2

ENERGIA DE DELOCALIZARE (IN UNIT. β)

Radical	*n*	E.D.	*e.d.*
A	25	8,078	0,323
B	23	6,624	0,288
C	33	8,916	0,270
D	21	6,476	0,308
E	15	2,794	0,186

(*n* reprezintă numărul de electroni delocalizaţi)

Tabelul 3

EFECTUL ROTAŢIEI PLANURILOR BENZENICE (e.d. .IN UNIT. β)

Radical	Unghiul diedru:	0°	30°	60°	90°
A		0,323	0,315	0,308	0,303
B		0,288	0,284	0,275	0,271
C		0,270	0,267	0,261	0,258
D		0,308	0,278	0,269	0,264

iar la butadienă *e.d.*=0, 120β.

Valori *e. d.* cuprinse între 0,320 β şi 0,270β (radicalii *A, B, C, D,*) pot fi considerate deci ca reflectînd un important grad de delocalizare şi stabilitate a respectivilor radicali, mai cu seamă dacă se are în vedere şi efectul localizator de electroni datorat numeroşilor atomi de oxigen (mai electronegativi decît carbonul) din structurile considerate.

In cazul fragmentelor moleculare cu legătură bifenilică, s-a urmărit şi efectul rotirii relative a planurilor benzenice unul în raport cu celălalt. Rezultatele obţinute sînt cuprinse în tabelul 3, din care se observă variaţia relativ mică a valorilor *e.d.*, ceea ce reflectă stabilitatea radicalilor ligninei γ-iradiate chiar şi în condiţiile întreruperii conjugării la nivelul legăturii între ciclurile fenilice. Rezultă deci că stabilitatea radicalilor, deşi rezultat al delocalizării electronilor π pe întreg centrul molecular , se realizează în principal pe o zonă relativ mai restrînsă, apropiată de locul scindării homolitice a legăturii chimice, provocată de radiaţie.

Un alt argument în sprijinul acestei concluzii îl constituie distribuţia electronului impar (electronul de

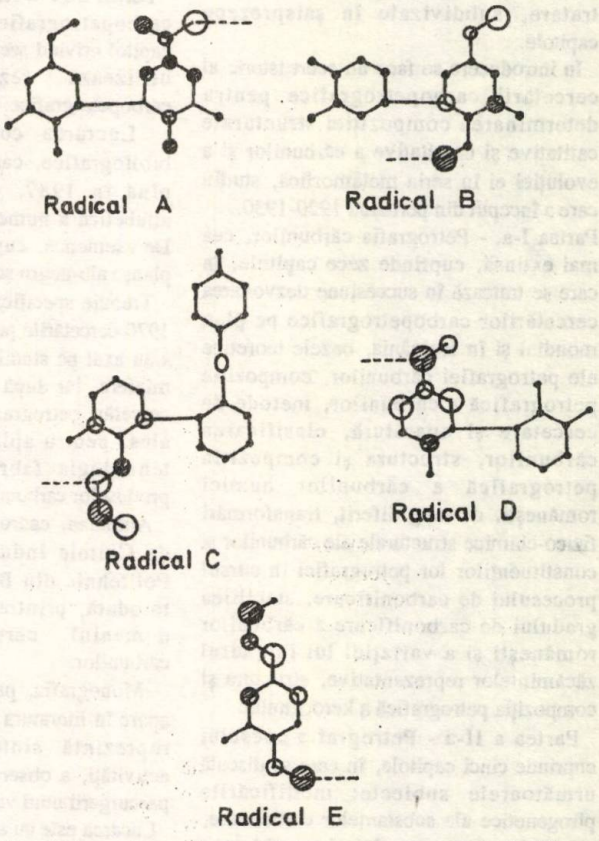


Fig. 2 Repartizarea electronului impar pe atomii radicalilor

frontieră) pe atomii radicalilor. In diagramele (fig.2) respective se distinge cu claritate contribuţia majoră a orbitalei atomice $2p_z$ a atomilor din apropierea celui unde s-a presupus că, în urma acţiunii radiaţiei γ, a avut loc ruperea unei legături τ (notată prin puncte). Este evident că atomii ciclului, de care acesta este legat, deţin cea mai mare parte din sarcina electronului impar.

Concluzii

Stabilitatea radicalilor liberi π, care pot rezulta în urma interacţiunii radiaţiei γ cu lignina, observată experimental prin spectrometrie RES, este justificată teoretic prin valorile energiei de delocalizare per electron *e.d*, calculată considerînd cîteva subansambluri din macromoleculele ligninei cu conjugare continuă şi presupunîndu-se că electronul impar este cuprins în ansamblul de electroni π.

Rezultă totodată că la stabilizarea radicalilor consideraţi, o contribuţie importantă este dată de atomii din zona de delocalizare mai apropiată de locul scindării provocată de radiaţie.

Bibliografie

1. SAHINI, V.E. , Water and Ions in Biological Systems (B. Pullman, V. Vasilescu, J.Jazz Eds.), Societatea de Ştiinţe Medicale Bucureşti, 1985, p.417.
2. SIMIONESCU, CR, ROZMARIN, G, BULACOVSCHI, V. BUTNARU, R. Chimia lemnului şi a celulozei, Institutul Politehnic Iaşi, 1972, 1973.
3. STREITWIESER A. Jr., Molecular Orbital Theory for Organic Chemists, J. Wiley, New-York, 1962.
4. PURCELL, W.P. şi SINGER, J.A., J. Chem. Eng. Data, 12, 1967, p.235.
5. SAHINI, V.E. şi HILLEBRAND, M., Chimie cuantică în exemple şi aplicaţii, Ed.Academiei Române, Bucureşti, 1985.
6. YATES K., Hückel Molecular Orbital Theory, Academic Press, New-YORK, 1978.

recenzii

CORNELIA PANAITESCU: Petrografia cărbunilor, cocsurilor şi produselor carbonice. Ed. Enciclopedică, Bucureşti, 1992, 333 pag.

Lucrarea, după o parte introductivă, este structurată în patru părţi distincte ca tratare, subdivizate în şaisprezece capitole.

In introducere se face un scurt istoric al cercetării carbopetrografice pentru determinarea compoziţiei structurale calitative şi cantitative a cărbunilor şi a evoluţiei ei în seria metamorfică, studiu care a început din perioada 1920-1930.

Partea I-a. - Petrografia cărbunilor, cea mai extinsă, cuprinde zece capitole, în care se tratează în succesiune dezvoltarea cercetărilor carbopetrografice pe plan mondial şi în România, bazele teoretice ale petrografiei cărbunilor, compoziţia petrografică a cărbunilor, metode de cercetare şi aparatură, clasificarea cărbunilor, structura şi compoziţia petrografică a cărbunilor humici româneşti, de rang diferit, transformări fizico-chimice structurale ale cărbunilor şi constituenţilor lor petrografici în cursul procesului de carbonificare, stabilirea gradului de carbonificare a cărbunilor româneşti şi a variaţiei lui în cadrul zăcămintelor reprezentative, structura şi compoziţia petrografică a kerogenului.

Partea a II-a - Petrografia cocsului cuprinde cinci capitole, în care se discută următoarele subiecte: modificările pirogenetice ale substanţelor cărbunoase, microstructura cocsului şi consideraţii comparative privind modificările structurale ale constituenţilor petrografici ai cărbunilor în procesele de carbonificare şi carbonizare.

Partea a III-a- Petrografia produselor carbonice cuprinde două capitole, care se referă la structura produselor carbonice, proprietăţile lor de utilizare şi structură a produselor intermediare şi finite.

Partea a IV-a-Alte aplicaţii practice ale carbopetrografiei cuprinde un singur capitol privind sectoarele industriale, care utilizează rezultatele cercetării carbopetrografice.

Lucrarea conţine 495 indicaţii bibliografice, care acoperă o perioadă pînă în 1987, ordonată în ordinea alfabetică a numelui autorului/autorilor. De asemenea, cuprinde un număr de 96 planşe alb-negru sau color, cu 260 figuri.

Trebuie specificat că în perioada 1932-1970 cercetările petrografice din România s-au axat pe studii geologice, minerale şi miniere, iar după anii 1970 s-au abordat cercetări petrografice fundamentale, mai ales, pentru aplicarea rezultatelor în tehnologia fabricării cocsului şi a produselor carbonoase.

Autoarea, cadru didactic la Facultatea de Chimie Industrială a Institutului Politehnic din Bucureşti, se numără, totodată, printre marii specialişti din domeniul cercetării petrografiei cărbunilor.

Monografia, prima de acest gen, care apare în literatura română de specialitate, reprezintă sinteza unei neobosite activităţi, a observaţiilor proprii, cît şi a parcurgerii unui vast material bibliografic.

Lucarea este cu atît mai valoroasă, cu cît se pune problema utilizării cărbunilor în centralele termice, cît şi a chimizării acestora, atît pe linia cocsificării şi a utilizării fracţiunilor, care rezultă din această operaţie, cît şi pe linia obţinerii gazului de sinteză, din care, prin diverse filiere, se ajunge la obţinerea de produse chimice, inclusiv de combustibili superiori.

Lucrarea, prin conţinutul său, se adresează geologilor în vederea evaluării rezervelor, prospecţiuni de cărbuni, petrol şi gaze, caracterizări şi corelări de straturi, rezolvarea unor probleme de paleogeografie, tectonică, geotermie; minierilor, în ceea ce priveşte problemele de extracţie, preparare şi securitate minieră, energeticienilor, în ceea ce priveşte măcinarea şi arderea cărbunilor, şisturilor şi valorificarea unor deşeuri; metalurgilor, în alegerea cărbunilor celor mai convenabili pentru obţinerea cocsului şi semicocsului, a problemelor de oxidare, brichetare, caracterizare cocs pentru siderurgie şi metalurgie neferoasă, controlul calităţii materiilor prime şi a cocsului fabricat prin tehnologii neconvenţionale; chimiştilor, care se preocupă de chimizarea cărbunilor prin gazeificare şi lichefiere şi în fine specialiştilor din industria produselor carbonice, respectiv la fabricarea şi caracterizarea produselor carbonice şi a lianţilor.

De asemenea, lucrarea poate fi utilizată ca manual de bază de către studenţii secţiei de profil de la Facultatea de Chimie Industrială a Institutului Politehnic din Bucureşti.

C.A. Cociaşu

RODICA VILCU
VIORICA MELTZER

Termocinetica neizotermă a acidului acetilsalicilic

C.Z. : 541. 1: 547. 587. 1

Kinetic investigation of thermoanalytical curves for acid hydrolysis of acetyl salicylic acid requires tedious calculations of several mathematical expressions to establish the correlation between the thermochemical and kinetic parameters.
Using the measured D.S.C. data for the heat flow-temperature dependence of the studied reaction, we have obtained the kinetic bulk parameters and the amounts of conversion.

Studii recente au deschis perspective noi de dezvoltare termocineticii, prin extinderea calorimetriei dinamice diferenţiale (CDD)* la caracterizarea cinetică a reacţiilor în condiţii neizoterme.

CDD este cunoscută de circa două decenii, ca metodă practică de carecterizare termodinamică a unor transformări fizice în medii solide, de tipul tranziţiilor de fază: topire-solidificare, transformări polimorfe, tranziţii în cristale lichide.

Cuprinderea reacţiilor în evoluţie în sfera de aplicaţii a CDD este asigurată de performanţele metodei prin regimul dinamic de încălzire al probelor, realizarea măsurătorilor în sistem diferenţial, cu o reproductibilitate foarte bună a datelor, la o sensibilitate a aparatului de ordinul cîtorva mcal/s, alături de numeroase facilităţi în prelevarea şi valorificarea datelor experimentale pentru probe, care nu depăşesc 5 mg.

Incercările de iniţiere a studiilor termocinetice prin CDD aparţin lui Borchhardt şi Daniels (1) şi mai recent lui Urichek (2) şi Hoffman, Kretzschmar şi Koster [3], [4], [5].

Relaţia de principiu, prin care se corelează datele termochimice cu parametrii cinetici, derivă din proporţionalitatea dintre fluxul termic dH_i/dt cu entalpia totală de reacţie ΔH, şi gradul de conversie α, la un moment dat.

Astfel, pentru o reacţie de ordinul n, se obţine:

$$\frac{dH_i}{dt} = k\,\Delta H(1-\alpha)^n \qquad (1)$$

în care $\alpha = \frac{\Delta H_i}{\Delta H}$, cu entalpia de reacţie la un moment dat,

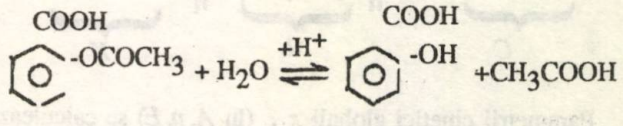
$$\Delta H_i = \sum_{i=0}^{j} \frac{dH_i}{dt}$$ şi entalpia totală a reacţiei

$$\Delta H = \sum_{i=0}^{\infty} \frac{dH_i}{dt}$$

Constanta de viteză, k, rezultă din ecuaţia (1) :

$$k = \frac{1}{\Delta H} \cdot \frac{dH_i}{dt} / \left(1 - \frac{\Delta H_i}{\Delta H}\right) n \qquad (2)$$

Mărimile ecuaţiei (2) se valorifică din curba CDD a reacţiei caracterizată, înregistrată în coordonatele dH/dT şi T. In figura 1 este prezentată curba CDD pentru reacţia studiată: hidroliza acidă a acidului acetilsalicilic (aspirina)



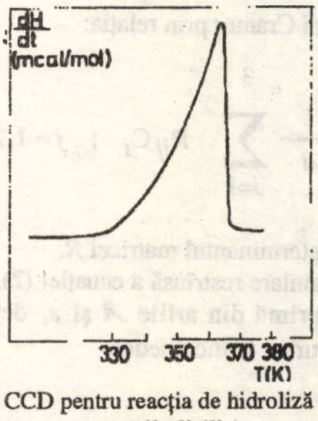


Fig. 1. Curba CCD pentru reacţia de hidroliză acidă a acidului acetilsalicilic

* CDD este echivalentul prescurtării DSC (Differential scaning Calorimetry) aplicată în terminologie din publicaţiile domeniului în limbi străine.

Prof.dr.doc. RODICA VILCU şi dr.chim. VIORICA MELTZER, Universitatea Bucureşti Facultatea de Chimie.

Entalpia totală de reacţie ΔH este aria ($\mathcal{A}$) de sub curbă în intervalul de temperatură corespunzînd evoluţiei complete a reacţiei, iar ΔH_i este parţială (a), delimitată de curbă şi paralelă la ordonată în punctul corespunzător de pe axa temperaturilor.

Contînd pe neizotermicitatea constantei de viteză din ecuaţia (2), obţinută în regim dinamic de temperatură, expresia sa se poate egala, după logaritmare, cu relaţia clasică a lui Arrhenius în formă logaritmică, $\ln k = \ln A - E/RT$, A fiind factorul de frecvenţă iar E, energia de activare a procesului chimic.

Prin rearanjarea termenilor rezultă:

$$\ln\left(\frac{1}{\Delta H}\cdot\frac{dH_i}{dt}\right) = \ln A + n\ln\left(1-\frac{\Delta H_i}{\Delta H}\right) - \frac{E}{RT_i} \quad (3)$$

Aplicînd metoda regresiei multiliniare ecuaţiei (3) se stabileşte un sistem de ecuaţii liniare, simbolizat prin:

$$y_i = x_{i1}\ln A + x_{i2}n + x_{i3}E \;;\; i = 1,2,3,.....,j \quad (4)$$

în care se observă că ;

$$x_{i1} = 1 \;;\; x_{i2} = \ln\left(1-\frac{\Delta H_i}{\Delta H}\right) \text{ şi } x_{i3} = -\frac{1}{RT_i}$$

$$y_i = \left(\frac{1}{\Delta H}\cdot\frac{dH_i}{dt}\right)$$

In valorificarea parametrilor cinetici se folosesc valorile calculate dintr-un număr arbitrar ($i > 3$) de puncte echidistante de pe curba termoanalitică. Prin scrierea sistemului în formă matricială se obţine:

$$\underbrace{\begin{pmatrix} y_1 \\ y_2 \\ \vdots \\ y_j \end{pmatrix}}_{C} = \underbrace{\begin{Vmatrix} x_{11} & x_{12} & x_{13} \\ x_{21} & x_{22} & x_{23} \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ x_{j1} & x_{j2} & x_{j3} \end{Vmatrix}}_{R} \underbrace{\begin{pmatrix} \ln A \\ n \\ E \end{pmatrix}}_{X}$$

Parametrii cinetici globali x_j ($\ln A, n, E$) se calculează după regula lui Cramer prin relaţia:

$$X_j = \frac{1}{d}\sum_{i=1}^{3} R_{ij}C_i \;;\; j = 1,2,3$$

unde d este determinantul matricei R.

Printr-o formulare restrînsă a ecuaţiei (2), constanta de viteză se exprimă din ariile $\mathcal{A}$ şi a, deja definite în corelaţia cu curba termocinetică.

Decurge astfel, nemijlocit relaţia:

$$k = \frac{\frac{dH_i}{dt}\cdot\mathcal{A}^{n-1}}{(\mathcal{A}-a)^n} \quad (5)$$

iar pentru $n = 1$,

$$k = \frac{dH_i/dt}{\mathcal{A}-a} \quad (5,a)$$

Factorul preexponenţial $\mathcal{A}$ şi energia de activare a reacţiei E, se pot calcula din puncte de valori k, corespunzînd unor temperaturi succesive în cursul determinărilor prin aplicarea ecuaţiei lui Arrhenius şi a unui model matematic de simulare a curbelor CDD(4) potrivit căreia:

$$\Delta H_i \equiv \Delta H_{i-1} + \Delta H\left(1-\frac{\Delta H_{i-1}}{\Delta H}\right)^n \exp\left(\ln A - \frac{E}{RT}\right)\frac{dt}{dT}\cdot\Delta T \quad (6)$$

unde: dT/dt este viteza de încălzire, iar ΔT este diferenţa de temperatură dintre doi termeni succesivi. Hoffman şi colaboratorii [3]-[5] recomandă pentru ΔT valori foarte mici, circa 1/15K.

O altă cale de calcul al parametrilor cinetici din date CDD este o variantă a teoriei clasice a lui Freeman şi Carroll[6], scrisă sub forma:

$$\frac{\ln\left(\frac{dH_i}{dt}-\frac{dt}{dH_i}\right)}{\ln\left(\frac{\Delta H-\Delta H_{i+1}}{\Delta H-\Delta H_i}\right)} = n - \frac{E}{R}\cdot\frac{T_i - T_{i+1}}{T_i . T_{i+1}\ln\left(\frac{\Delta H-\Delta H_{i+1}}{\Delta H-\Delta H_i}\right)} \quad (7)$$

unde:

$$\frac{T_i - T_{i+1}}{T_i . T_{i+1} R \ln\left(\frac{\Delta H-\Delta H_{i+1}}{\Delta H-\Delta H_i}\right)} = x_i \quad (7a)$$

$$\frac{\ln\left(\frac{dH_i+1}{d_t}\cdot\frac{dt}{dH_i}\right)}{\ln\left(\frac{\Delta H-\Delta H_{i+1}}{\Delta H-\Delta H_i}\right)} = y_i \quad (7b)$$

Reprezentînd grafic $y = f(x)$, se obţine $y = n$- Ex, din a cărei pantă rezultă energia de activare, iar ordonata la origine este egală cu ordinul global de reacţie.
Factorul preexponenţial se calculează din relaţia:

$$\ln A = \ln\left(\frac{d\tilde{H}}{dt} \cdot \frac{1}{\Delta H}\right) - n \ln\left(1 - \frac{\Delta\tilde{H}}{\Delta H}\right) + \frac{E}{RT} \quad (8)$$

Mărimile marcate cu tildă reprezintă valori medii pe intervalul de temperatură considerat.

Experienţa s-a făcut pe un calorimetru dinamic diferenţial Perkin-Elmer, în următoarele condiţii:

-viteză de încălzire: 10 grade /min, pentru care corecţia de temperatură recomandată;

$$T_{real} = T_{observat} - 0,085 \frac{dT}{dt} + 0,85,$$

este nulă.

- sensibilitate: 5 mcal/s
- viteza de derulare a hîrtiei înregistratorului 10 mm/min.

S-a lucrat în atmosferă controlată de argon, după o etalonare prealabilă a aparatului cu indiu metalic.

Reacţia de hidroliză acidă a aspirinei s-a urmărit pe o probă cu volumul de 10^{-3}ml, extrasă dintr-o soluţie apoasă de aspirină în mediu de acid clorhidric, cu concentraţia de 5.10^{-4}mol/l (în aspirină).

Experienţa s-a făcut cu un eşantion de acid acetilsalicilic cristalizat în sistem cubic, de proveniență China, cu puritatea 99,80%. Acest tip de cristale studiat comparativ cu cele aciculare, mult mai frecvent întîlnite, se absoarbe mai rapid în organism şi prezintă interes mai mare în terapeutică.

Polimorfismul aspirinei a fost studiat de autorii acestui studiu [7], [8] prin CDD şi s-a confirmat stabilitatea termică şi chimică crescută a formei aciculare:

$T_t = 128,125 \pm 0,5^{o}C$; $\Delta^t H = 6,8495$ kcal/mol (acicular)

$T_t = 123,500 \pm 0,1^{o}C$; $\Delta^t H = 5,720$ kcal/mol (cubic)

Reacţia s-a desfăşurat practic total în 3,8 min în domeniul de temperatură 328-366 K.

Tabelul 1

PARAMETRII CINETICI AI REACŢIEI DE HIDROLIZĂ ACIDĂ A ASPIRINEI DIN DATE CDD

Parametrul cinetic	Ecuaţia de calcul din text	
	(4)	(7a) şi (7b)
ln *A*	17,82	17,35
E, k cal/mol	22,178 ± 1,22	22,580 ± 0,88
n	1,10	1,11

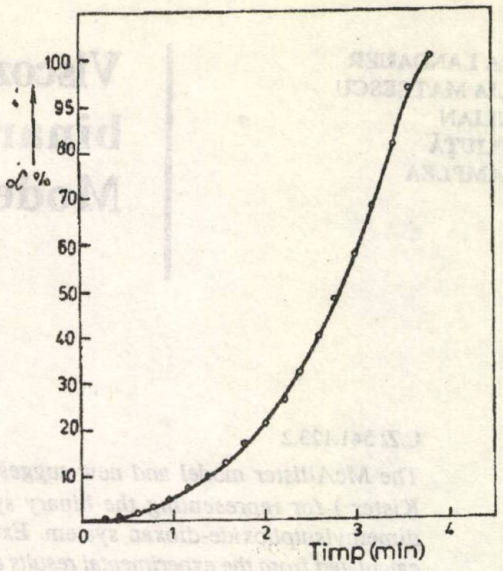


Fig. 2. Dependenţa conversiei - timp pentru reacţia studiată

In tabelul 1 s-au înscris parametrii cinetici verificaţi din date CCD pentru hidroliza acidă a acidului acetilsalicilic prin aplicarea ecuaţiilor : (4) şi (7 a, b) în condiţiile conversiei 16,8 %< α<82%, în domeniul de temperatură 346-362 K.

Experienţa arată că reacţia decurge practic total α=99,55%, (fig. 2) redînd valoarea conversiei în evoluţia reacţiei.

Rezultă o concordanţă foarte bună a datelor prin metodele de calcul aplicate, remarcîndu-se totodată o direcţie de studiu nouă în termodinamica neizotermă, care se va impune datorită sistemului performat de obţinere, în timp scurt, a bazei de date termice de mare precizie, corelabile cu parametrii cinetici.

Bibliografie

1.BORCHHARD, J. şi DANIELS, F., J.Am., Chem.Soc. , 79, 1957, p.41
2.URICHEK, M.J., Instruments New, 17, 2, 1975, p.8
3.HOFFMANN, K.W. şi KRETZSCHMAR, K., Thermochimica Acta , 151, 1989, p.225
4.HOFFMANN, K.W., KRETZSCHMAR, K. şi KOSTER, C., Thermochimica Acta, 94, 1985, p.205
5.HOFFMANN, K.W şi KRETZSCHMAR, K., Thermochimica Acta, 83, 1985, p.139
6 FREEMAN, S.F. şi CARROL, B., J.Phys.Chem. , 62, 1958, p.394
7.VILCU, R .şi DOGARU, V., Rev. Farmacia , XXXII, nr.3, 1984, p.147
8. MELTZER, V., Teză de doctorat-Univ.Buc., 1992

ORTANSA LANDAUER
CORNELIA MATEESCU
OLGA IULIAN
MARIA ILIUŢĂ
LIGIA HAMPLEA

Viscozităţi şi densităţi ale amestecului binar dimetilsulfoxid-dioxan. Modele de predicţie şi corelare

C.Z: 541.123.2

The McAllister model and new suggested models (NRTL/υ2, NRTL/ υ3 and Redlich-Kister) for representing the binary systems viscosity of liquids were applied to the dimethylsulphoxide-dioxan system. Excess viscosities and molar excess volumes were calculated from the experimental results and were correlated by analytical expressions.

Viscozitatea amestecurilor de lichide, în general binare şi în ultima vreme ternare sau cu mai mulţi componenţi, a constituit obiectul de studiu al numeroaselor lucrări de specialitate. Studiul acestei proprietăţi termodinamice, a densităţii, ce se determină implicit, ca şi a funcţiilor de exces, ce rezultă, este important în obţinerea de informaţii asupra interacţiunilor moleculare şi a microstructurii amestecurilor. Este bine ştiut că dependenţa viscozitate-compoziţie nu este simplă; ea poate fi aproape liniară, o curbă cu maxim, o curbă cu minim sau o curbă cu două extreme. Din acest motiv, tot mai multă importanţă s-a acordat studiilor destinate posibilităţii de predicţie a acestei proprietăţi. Predicţia se poate realiza fie pe baza proprietăţilor componenţilor puri, fie folosind diverse modele empirice sau statistic - moleculare, care încearcă să reprezinte varietatea amestecurilor practice [1,2]. Folosind modelele McAllister, NRTL/υ2, NTRL/υ3 şi Redlich-Kister, lucrarea de faţă prezintă rezultatele testării acestor modele pe sistemul binar dimetilsulfoxid - dioxan. Este calculată şi comparată cu datele experimentale obţinute de autori şi prezentate într-o lucrare anterioară [3], viscozitatea amestecului la temperaturile de 20, 30 şi 40 ^{o}C. Sînt calculate mărimile de exces: viscozitate şi volum molar.

Modele de reprezentare a viscozităţii amestecurilor lichide binare

Modelul McAllister [4], folosit în lucrare, poate fi considerat ca fiind unul din modelele avansate în ceea ce priveşte justificarea teoretică a ecuaţiilor propuse. Folosind expresia de calcul a viscozităţii rezultată din teoria complexului activat a lui Eyring şi luînd în considerare interacţiuni de tip trimolecular, tetramolecular etc, McAllister propune ecuaţii cubice, respectiv quadratice de calcul al viscozităţii. In lucrare s-a folosit ecuaţia cubică, ce consideră o reprezentare a viscozităţii amestecurilor în care predomină interacţiuni de tip trimolecular:

$$\ln \upsilon = X_1^3 \ln\upsilon_1 + 3X_1^2 X_2 \ln \upsilon_{12} + 3X_1X_2^2 \ln \upsilon_{21} + X_2^3 \ln \upsilon_2 - \ln(X_1 + X_2M_2/M_1) + 3X_1^2 X_2 \ln [(2+ M_2/M_1)/3] + 3X_1X_2^2 \ln[(1 + 2M_2M_1)/3] + X_2^3 \ln(M_2/M_1) \quad (1)$$

în care: υ reprezintă viscozitatea cinematică a amestecului;

X_1, X_2 -fracţiile molare ale componenţilor;

υ_1, υ_2 -viscozităţile cinematice ale componenţilor puri;

M_1, M_2 - masele molare;

$\upsilon_{12}, \upsilon_{21}$ - parametrii modelului

Derivate din teoria complexului activat, modelele NRTL/υ2 şi NRTL/υ3 au la bază următoarea ecuaţie de calcul a viscozităţii [5]:

$$\ln \upsilon = X_1 \ln \upsilon_1 + X_2 \ln \upsilon_2 + X_1 \ln M_1 + X_2 \ln M_2 - \ln M + G_E^* / RT \quad (2)$$

Această ecuaţie este importantă prin faptul că permite calcularea viscozităţii amestecurilor pe baza viscozităţii componenţilor puri şi a unui model pentru funcţia G_E^*. Utilizînd modelul NRTL (non random two - liquids), folosit pentru entalpia liberă de exces G^E din termodinamica amestecurilor [6] în varianta LEMF, rezultă modelele NRTL/υ2 şi NRTL/υ3 prezentate în lucrări anterioare [7,8] ale căror ecuaţii (3), respectiv (4)

Prof.dr ORTANSA LANDAUER, prof.dr. CORNELIA MATEESCU, conf.dr.OLGA IULIAN, ing.MARIA ILIUŢĂ şi ing.LIGIA HAMPLEA, Institutul Politehnic Bucureşti. Facultatea de Chimie

sînt:

$$\ln \upsilon = X_1 \ln (\upsilon_1 M_1) + X_2 \ln (\upsilon_2 M_2) - \ln(X_1 M_1 + X_2 M_2) + X_1 X_2 \frac{\tau_{21}\theta_{21}}{X_1 + \theta_{21} X_2} + \frac{\tau_{12}\theta_{12}}{X_2 + \theta_{12} X_1} \quad (3)$$

$$\ln \upsilon = X_1 \ln (\upsilon_1 M_1) + X_2 \ln (\upsilon_2 M_2) - \ln (\beta M) + X_1 X_2 \frac{\tau_{21}\theta_{21}}{X_1 + \theta_{21} X_2} + \frac{\tau_{12}\theta_{12}}{X_2 + \theta_{12} X_1} \quad (4)$$

în care :

$$\tau_{12} = \frac{g_{12} - g_{22}}{RT} \; ; \quad \tau_{21} = \frac{g_{21} - g_{11}}{RT}$$

$$\theta_{12} = \exp(-\alpha\tau_{12}) \; ; \; \theta_{21} = \exp(-\alpha\tau_{21})$$

$$\alpha = -1 \quad (5)$$

Modelul NRTL/υ2 are doi parametri $g_{21} - g_{11}$ şi $g_{12} - g_{22}$, care au semnificaţia unor diferenţe de energii de interacţiune între molecule de tip 1-2 şi 1-1 sau între molecule de tip 1-2 şi 2-2. Modelul NRTL/υ3 are în plus parametrul β ajustabil.

Pentru funcţia G^*_E din ecuaţia (2) s-a folosit şi o expresie de tip Redlich - Kister (RK):

$$\frac{G^*_E}{RT} = X_1 X_2 \sum_{i=0}^{n} B_i (T) \; (X_1 - X_2)^i \quad (6)$$

Rezultate şi discuţii

Densitatea şi viscozitatea sistemului DMSO - dioxan au fost determinate experimental pe întreg domeniul de concentraţii la temperaturile de 20, 30 şi 40°C. Rezultatele obţinute sînt prezentate într-o lucrare anterioară [3].

Pentru aprecierea calităţii datelor experimentale şi eventuala folosire a acestora pentru baze de date, s-au efectuat corelări ale densităţii, volumului de exces şi ale viscozităţii de exces la cele trei temperaturi studiate.

Pentru densităţi s-a folosit o ecuaţie polinomială de forma:

$$\rho = \sum_{i=0}^{n} a_i X^i_{DMSO} \quad (7)$$

Tabelul 1

COEFICIENŢII DE REGRESIE POLINOMIALĂ PENTRU CORELAREA DENSITĂŢII CU X_{DMSO} PENTRU SISTEMUL DMSO - DIOXAN

a_i \ t, °C	20	30	40
a_0	1,31751	1,11409	0,96298
a_1	0,11272	0,34748	0,08301
a_2	2,46592	-0,13844	0,79913
a_3	-2,88457	0,99775	-0,27216
a_4	1,21653	-0,36552	-
a_5	-	-0,14653	-
S_ρ	0,00400	0,00044	0,00540
$\sigma^2 . 10^3$	1,00	0,147	1,08

ai cărei coeficienţi a_i sînt prezentaţi în tabelul 1.

Mărimile termodinamice de exces, volumul şi viscozitatea, sînt definite prin ecuaţia:

$$Y^E = Y - (X_1 Y_1 + X_2 Y_2) \quad (8)$$

în care: Y poate fi volumul (sub forma V, V_1, V_2) sau viscozitatea (sub forma $\ln \eta$, $\ln \eta_1$, $\ln \eta_2$)

Y^E poate fi V^E sau $\ln \eta^E$

Pentru corelarea acestora s-a utilizat o ecuaţie de tip Redlich -Kister:

$$Y^E = X_1 X_2 \sum_{i=0}^{n} a_i (T) \; (X_{DMSO} - X_D)^2 \quad (9)$$

Valorile volumului de exces şi a viscozităţii de exces pentru cele trei temperaturi sînt prezentate în tabelele 2 şi 3.

Tabelul 2

VALORILE EXPERIMENTALE ALE VOLUMULUI DE EXCES (c.m^3/mol) PENTRU SISTEMUL DMSO -DIOXAN

X_{DMSO} \ t, °C	20	30	40
0,1105	-0,1388	0,0347	-0,0810
0,2170	-0,0907	-0,2123	-0,2145
0,3187	-0,3165	-0,2880	-0,2668
0,4186	-0,0839	-0,2906	-0,3304
0,5135	-0,2116	-0,3081	-0,2401
0,6061	-0,1653	-0,3490	-0,2228
0,6943	-0,1276	-0,4935	-0,2563
0,7829	-0,0271	-0,4901	-0,6769

Tabelul 3

VALORILE EXPERIMENTALE ALE VISCOZITĂŢILOR DE EXCES (cP) PENTRU SISTEMUL DMSO - DIOXAN

t, °C / X_{DMSO}	20	30	40
0,1105	0,9824	0,9864	0,9700
0,2170	0,9774	0,9573	0,9587
0,3187	0,9698	0,9584	0,9431
0,4186	0,9810	0,9473	0,9489
0,5135	1,0124	0,9524	0,9789
0,6061	1,0172	0,9684	0,9608
0,6943	0,9987	0,9653	0,9583
0,7829	0,9854	0,9806	0,9763
0,8652	1,0128	0,9966	1,0377

Tabelul 4

PARAMETRII DE CORELARE REDLICH-KISTER V^E–X_{DMSO} PENTRU SISTEMUL DMSO - DIOXAN

t, °C / a_i	20	30	40
a_0	-0,6800	-1,3912	-0,9795
a_1	-0,6675	0,6971	-0,4551
a_2	-0,5050	-1,1368	-3,3947
a_3	1,0550	2,5381	5,5419
S_v	0,0472	0,0258	0,0660
$\sigma^2 . 10^3$	9,440	5,170	13,02

Tabelul 5

PARAMETRII DE CORELARE REDLICH - KISTER $\ln \eta^E$ - X_{DMSO} PENTRU SISTEMUL DMSO - DIOXAN

t, °C / ai	20	30	40
a_0	-0,0071	-0,1961	-0,1923
a_1	-0,2203	-0,1153	0,0088
a_2	-0,2017	0,1237	0,1537
a_3	0,2071	0,0472	-0,6378
S_η	0,0011	0,0002	0,0021
$\sigma^2 \cdot 10^3$	0,2145	0,0476	0,4138

Rezultatele corelării V^E -X_{DMSO} şi $\ln\eta^E$ – X_{DMSO} sînt prezentate în tabelele 4 şi 5.

Parametrii $a_i(T)$ prezentaţi în tabelele 2, 4 şi 5 au fost obţinuţi printr-un procedeu de regresie multiliniară, utilizînd drept criterii :

- pentru corelarea densităţii:

$$\min S_\rho = \sum_{i=1}^{Nex} (\rho_i^{ex} - \rho_i^{c})^2 \qquad (10)$$

- pentru corelarea funcţiilor de exces:

$$\min S_Y = \sum_{i=1}^{Nex} (Y_i^{ex} - Y_i^{c})^2 \qquad (11)$$

unde: N_{ex} reprezintă numărul de date experimentale;indicii " ex" şi " c" se referă la valorile experimentale şi respectiv, calculate.

Rezultatele testării modelelor de viscozitate sînt prezentate în tabelele 6 şi 7. Tabelul 6 cuprinde valorile parametrilor modelelor McAllister, NRTL/υ2, NRTL/υ3 şi Redlich - Kister, iar tabelul 7 erorile relative obţinute cu aceleaşi modele.

Parametrii prezentaţi în tabelul 6 au fost calculaţi printr-o metodă de estimare neliniară a parametrilor folosind funcţia criteriu:

$$\min S_\upsilon = \sum_{i=1}^{Nex} (\ln \upsilon_i^{ex} - \ln \upsilon_i^{c})^2 \qquad (12)$$

Valorile pentru deviaţia standard τ^2, ce reprezintă o măsură de evaluare a calităţii datelor experimentale, s-au calculat pe baza relaţiei:

$$\sigma^2 = \frac{\min S}{N ex - Np} \qquad (13)$$

unde Np reprezintă numărul de parametri ai modelului.

Numărul de termeni, n, în expresiile (7) şi (9) a fost stabilit prin încercări succesive cu n = 1 -6 pe baza valorilor optime ale abaterii standard.

Tabelele 6 şi 7 prin valorile parametrilor modelelor şi a parametrilor statistici: funcţia obiectiv, abaterea standard şi eroarea relativă, pun în evidenţă capacitatea de reprezentare a modelelor propuse. Se observă că viscozitatea sistemului DMSO - dioxan este bine reprezentată de toate modelele testate, obţinîndu-se valori mici pentru toţi parametrii statistici.

De remarcat faptul că pentru sistemul DMSO-dioxan, spre deosebire de sistemul apă-dioxan, prezentat într-o lucrare anterioară [8], modelul McAllister dă rezultate bune. Se verifică astfel ipoteza lui McAllister conform căreia ecuaţia (1) se recomandă sistemelor cu componenţi de mărime moleculară comparabilă (V_{DMSO} = 70,95 cm^3/mol, V_D = 85,29 cm^3/mol, V_{H_2O} = 18 cm^3/mol).

Tabelul 6

PARAMETRII MODELELOR DE VISCOZITATE APLICATE SISTEMULUI DMSO - DIOXAN

Modelul	Parametrii	t, °C		
		20	30	40
Mc Allister (ec.(1))	υ_{12}	1,8039	1,3815	1,2511
	υ_{21}	1,3912	1,1453	0,9689
NRTL/υ 2 (ec.(3))	$g_{12} - g_{22}$ cal / mol	254,70	102,87	184,22
	$g_{21} - g_{11}$ cal / mol	-606,52	-286,40	-513,80
NRTL/υ3 (ec.(4))	$g_{12} - g_{22}$ cal/mol	260,22	57,528	115,03
	$g_{21} - g_{11}$ cal/mol	-608,45	-291,28	-521,99
	β	1,003	0,981	0,971
Redlich - Kister (ec.(2), (6))	B_0	-0,0021	-0,1968	-0,1872
	B_1	0,2383	0,1052	-0,0035
	B_2	-0,1996	0,1068	0,1081
	B_3	-0,2423	-0,0789	0,5647

Tabelul 7

VALORILE ERORILOR RELATIVE, 100 $(\upsilon^c - \upsilon^{ex})/\upsilon^{ex}$, PENTRU DIFERITE MODELE DE VISCOZITATE APLICATE SISTEMULUI DMSO - DIOXAN

X_{DMSO}	20°C				30°C				40°C			
	Ec.(1)_	NRTL/υ2	NRTL/ υ3	RK	Ec.(1)	NRTL/υ2	NRTI/υ3	RK	Ec.(1)	NRTL/υ2	NRTL/υ3	RK
0,1105	-0,31	0,45	0,26	-0,55	1,23	1,25	0,41	-0,41	0,07	0,36	-0,84	0,81
0,2170	-0,14	0,26	-0,98	-0,85	-0,47	-0,52	-0,70	-4,12	0,44	0,49	0,36	0,11
0,3187	-1,28	-1,36	-2,66	-2,24	0,34	0,25	0,46	-4,23	-0,67	-0,88	-0,43	-1,51
0,4186	-0,33	-0,68	-1,88	-1,50	-0,63	-0,73	-0,33	-5,51	-0,33	-0,64	0,02	-0,71
0,5135	1,94	1,58	1,21	1,31	-0,36	-0,42	-0,03	-4,97	2,18	1,96	2,53	2,64
0,6061	1,73	1,53	1,74	1,36	0,68	0,69	0,92	-3,33	-0,61	-0,64	-0,36	0,38
0,6943	-0,66	-0,62	0,19	-0,89	-0,63	-0,53	-0,57	-4,02	-2,00	-1,78	-1,98	-1,27
0,7829	-2,29	-2,02	-0,58	-2,52	-0,01	0,15	-0,29	-2,66	-1,75	-1,33	-2,17	-2,13
0,8652 1	0,23	0,60	2,59	-0,05	0,84	1,01	0,11	-1,05	3,79	4,23	2,75	2,28
$S_\upsilon \cdot 10^3$	1,40	1,20	1,20	1,00	0,39	0,44	0,22	0,28	2,80	2,90	2,40	2,20
$\sigma^2 \cdot 10^3$	0,20	0,17	0,20	0,21	0,06	0,06	0,04	0,05	0,40	0,42	0,40	0,44

Rezultatele bune date de modelele NTRL /υ2 şi NTRL/υ3, verificate pînă acum pe sisteme binare, sînt importante pentru continuarea testării lor pe sisteme multicomponente.

Bibliografie

1.GLASSTONE, S., LEIDLER, K., J. şi EYRING H., The Theory of Rate Processes, McGraw-Hill, New-York, 1941.
2.REID, R.C., PRAUSNITZ, J.M., şi SHERWOOD, T.K., The Properties of Gases and Liquids, 3rd ed., McGraw-Hill, New-York, 1977
3.LANDAUER, O., MATEESCU, C. şi IULIAN, O. , Rev. Roum. Chim.**38**, nr.1, 1993 (sub tipar)
4.McALLISTER, R.A., AICh EJ, **6**, nr.3, 1961, p.427.
5.DHILLON, M.S. şi KAUR, J., Z. Phys.Chim, Leipzig, **264**, 1983, p.525.
6.RENON, H. şi PRAUSNITZ, J.M., AICh EJ, **15**, 1969, p.785.
7.GEANĂ, D., Rev.Chim.(Bucureşti), **39**, nr.1, 1988, p.78.
8.LANDAUER, O., MATEESCU, C., IULIAN, O. şi GEANĂ, D. , Rev. Roum . Chim., **32**, nr. 11-12, 1987, p.1129.

cronică

In cadrul manifestărilor ştiinţifice prilejuite de " Zilele academice ieşene" în perioada 5-7 noiembrie 1992 a avut loc sub egida Academiei Române, Filiala Iaşi, primul Simpozion naţional de chimia coloranţilor "COL - SIN TEX '92" intitulat " Tendinţe şi priorităţi în sinteza şi aplicarea coloranţilor".

Această manifestare ştiinţifică a fost organizată de Institutul Politehnic Iaşi şi de Societatea chimiştilor colorişti din România; o contribuţie deosebită şi-a adus conf.dr.ing. Valeria Gorduza - Institutul Politehnic Iaşi, preşedinta Filialei Iaşi a Societăţii chimiştilor colorişti din România, şi prof. dr. ing. Cornel Tărăbăşeanu de la Facultatea de Chimie Industrială, Institutul Politehnic Bucureşti.

Simpozionul a fost sponsorizat de: Societatea Comercială Verachim S.A. Giurgiu, Societatea Comercială Sinting S.R.L. Bucureşti şi Societatea Comercială Letea S.A. Bacău. Prezenţa d-lui director dr. ing. Vasile Popescu de la Societatea Comercială Verachim Giurgiu, la lucrările simpozionului a contribuit la o deschidere şi dezvoltare a colaborării acestor societăţi cu învăţământul superior din domeniu.

Conferinţele şi comunicările au fost prezentate fie în plenul simpozionului, fie în cadrul celor trei secţiuni:" Coloranţi, pigmenţi, intermediari şi auxiliari", "Metode de caracterizare a coloranţilor şi coloranţi pentru domenii speciale" şi "Aplicaţii tinctoriale".

Lucrările ştiinţifice prezentate în cadrul simpozionului au fost publicate prin grija d-nei conf. dr.ing. Valeria Gorduza şi conf. dr. ing. Aurelia Grigoriu într-un volum cu o grafică deosebită şi vor servi unei documentări ulterioare a cercetătorilor din domeniu.

Conferinţele şi comunicările prezentate au abordat teme ştiinţifice moderne în acest domeniu ca de exemplu :coloranţi biologic activi, membrane fotocromice în biotehnologii, noi coloranţi şi auxiliari şi forma lor comercială, coloranţi alimentari, relaţia structură-efect în domeniul coloranţilor, pigmenţi şi albitori optici, coloranţi folosiţi în practica medicală, precum şi metode de analiză şi caracterizare a coloranţilor, a albitorilor optici şi a efectelor lor etc.

In încheierea lucrărilor simpozionului s-a organizat o masă rotundă sub formă de colocviu - moderator profesor dr. ing. Cornel Mihăilă Tărăbăşănu, la care au participat cercetători, cadre didactice universitare, specialişti din producţie, precum şi conducerea Facultăţii de Chimie Industrială din cadrul Institutului Politehnic Iaşi.

In cadrul colocviului s-au discutat atît probleme actuale cît şi de perspectivă a dezvoltării domeniului sintezei coloranţilor, pigmenţilor, a tehnologiilor noi de vopsire, a auxiliarilor şi de optimizare a proceselor tehnologice.

De asemenea, s-au dezbătut şi aspectele colaborării, în condiţiile actuale, între specialiştii din învăţământul superior şi cei din societăţile comerciale S.A. Verachim Giurgiu, Sinting-S.R.L. şi Moldoplast S.A. Iaşi.

ANGELA LUPU

ELENA CONSTANTINESCU
CORNELIA CERCASOV

Studii de voltametrie ciclică la 3-fenil propentioamidă şi derivaţi

C.Z. : 541.13

Cyclic and rotating disc electrode voltamograms for cinnamthioamide and ortho- meta and para-chlorocinnamthioamide, dissolved in DMSO are presented and discussed.
It was investigated the influence of the substituent and its position with respect to the aromatic ring on the anion-radicals peak potential.
The experimental data allow the evaluation of the diffusion coefficients and the electrochemical rate constants.

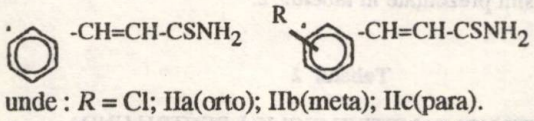
Studiile de voltametrie ciclică la cinamtioamidă şi derivaţi au fost efectuate în sensul de a completa seria de date referitoare la comportarea la electrod a diferitelor tioamide aromatice în medii neapoase, realizate la catedra noastră [1], [2].

Nu există practic informaţii referitoare la reacţiile catodice ale cinamtioamidelor substituite supuse prezentului studiu.

În această lucrare s-a utilizat tehnica voltametriei ciclice (CV), atît cu electrod staţionar de Pt, cît şi cu electrod disc rotitor (RDE) în încercarea de a obţine informaţii referitoare la mecanismul de reducere a compuşilor I şi II (a, b, c).

Partea experimentală

Au fost utilizaţi următorii compuşi :



unde : R = Cl; IIa(orto); IIb(meta); IIc(para).
Ei au fost caracterizaţi prin spectre UV, IR şi RMN şi prin cromatografie în strat subţire [3].

Măsurătorile experimentale au fost efectuate cu un potenţiostat Princeton Applied Research M 173, un programator universal M 175 şi un înregistrator X-Y, Houston model RE 0074.

Prof.dr.ELENA CONSTANTINESCU şi conf.dr.CORNELIA CERCASOV, Universitatea Bucureşti. Facultatea de Chimie

Electrodul de lucru din platină a fost folosit succesiv atît ca electrod staţionar cît şi ca electrod disc rotitor în aceeaşi celulă formată dintr-un singur compartiment. Drept contraelectrod s-a utilizat o plăcuţă de platină, iar ca electrod de referinţă electrodul de Ag/Ag^+ [4].Toate măsurătorile au fost efectuate în DMSO, iar ca electrolit suport perclorat de tetrabutil amoniu (TBAP) 10^{-1}M. Concentraţia substratului s-a situat în domeniul $1x10^{-3}$ - $4x10^{-3}$M.

Vitezele de baleiere ale potenţialului au fost variate între 5.10^{-2} -1V.s^{-1}. Viteza de rotaţie a electrodului (la o viteză de baleiere a potenţialului constantă) a fost variată între 400-2000 rpm.
Înaintea fiecărui experiment soluţiile au fost desaerate prin barbotare cu argon.

Rezultate şi discuţii

a. Date de voltametrie ciclică (CV) cu electrod staţionar.

Voltamogramele ciclice pentru compuşii studiaţi sînt prezentate în figurile [1-4].

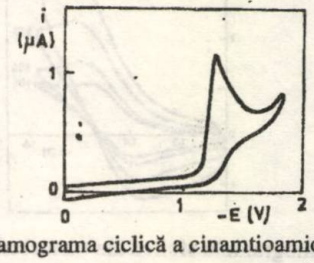


Fig.1 Voltamograma ciclică a cinamtioamidei (I)
$v = 100$ mV.s^{-1}; $c = 2,59x10^{-3}$M

Se observă că cinamtioamida nesubstituită prezintă o singură undă de reducere ireversibilă în domeniul de potenţial investigat, adică O-(-1,9)V. Potenţialul de peak se situează la -1,27 V pentru o viteză de baleiere de 50 $mV.s^{-1}$ şi se deplasează către valori mai negative pe măsură ce viteza de baleiere creşte. Valoarea pantei obţinută din reprezentarea E_{p_c}=f(lg v) este de 37 mV/ decadă corespunzătoare unei trepte ireversibile de transfer de sarcină [5] şi conduce la o valoare egală cu 0,80 pentru coeficientul de transfer β. Aceeaşi valoare se obţine şi cu ecuaţia :

$$\beta = \frac{0,0476}{E_{p_c} - E_{p_{c/2}}} \qquad (1)$$

unde $E_{p_{c/2}}$ reprezintă potenţialul de semitreaptă.

Valoarea aproximativ constantă a funcţiei de curent $i_{p_c}/v^{1/2}$ demonstrează că procesul catodic este controlat de difuziune. Singura undă ireversibilă a compusului *I* se atribuie formării unui anion radical instabil, conform ecuaţiei :

$$S + e^- \rightarrow S^{\cdot -} \qquad (2)$$

Voltamogramele ciclice pentru cei trei clor-derivaţi prezintă două unde de reducere, ambele ireversibile pentru izomerii orto şi para (fig.2,3), iar pentru izomerul meta, prima undă este ireversibilă, iar cea de a 2-a reversibilă.

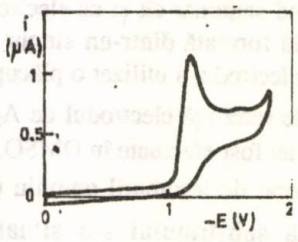


Fig.2. Voltamograma ciclică a ortoclorcinamtioamidei (IIa)
v=100 mVs^{-1}; c=3,20x10^{-3}M

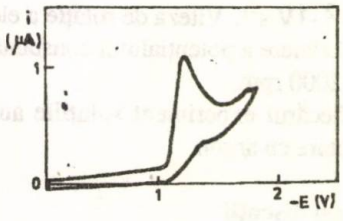


Fig.3. Voltamograma ciclică a paraclorcinamtioamidei (IIc)
v =100 $mV.s^{-1}$; c=2,13x10^{-3}M

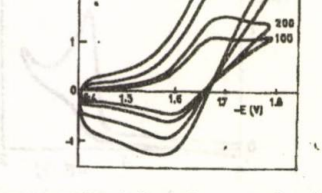


Fig.4 Voltamogramele ciclice ale metaclorcinamtioamidei (IIb) la diferite viteze de baleiere ($mV.S^{-1}$)

Tabelul 1

DATE DE VOLTAMETRIE CICLICĂ PENTRU CINAMTIOAMIDĂ (I) ŞI PENTRU CEI TREI CLOR-DERIVAŢI II(a,b,c) v =50 $mV.s^{-1}$

Compus	c/Mx10^3	Prima undă		Unda a 2-a	
		$-E_{p_{c_1}}$/V	$i_{p_{c_1}}$ x10^6/A	$-E_{p_{c_2}}$/V	$i_{p_{c_2}}$ x10^6/A
I	1,57	1,272	0,555	-	-
IIa	1,06	1,223	0,335	1,650	0,243
IIb	1,00	1,200	0,304	1,712	0,822
IIc	1,05	1,220	0,334	1,770	0,302

Valorile potenţialelor de peak catodice pentru cei patru compuşi sînt prezentate în tabelul 1.

În cazul celor trei izomeri se observă că primul peak corespunzător formării anion radicalului instabil se situează practic la acelaşi potenţial şi anume -1,2V, fapt ce demonstrează că poziţia substituentului Cl pe inelul aromatic nu influenţează prima treaptă de transfer de sarcină.

Se remarcă şi faptul că această valoare este destul de apropiată de cea a potenţialului de peak al cinamtioamidei nesubstituite, ceea ce demonstrează că în toate aceste cazuri probabil, electronul se plasează pe fragmentul lateral : - HC = CH - $CSNH_2$ singurul comun acestor 4 compuşi.

În cazul izomerului *meta* se impune o analiză detaliată a undei a 2-a reversibilă, trasată pentru un domeniu restrîns de potenţial şi prezentată în figura 4.

În acest sens, valorile raportului curenţilor de peak i_{p_a}/i_{p_c} calculate prin procedeul semiempirical lui Nicholson [6] practic egale cu unitatea confirmă caracterul reversibil al reacţiei de transfer monoelectronic. Valorile lui k_s, constanta de viteză-standard de transfer de sarcină, s-a obţinut utilizînd corelaţia dintre valorile experimentale pentru ΔE_p şi funcţia ψ stabilită de Nicholson [7].

Pentru ψ s-a folosit expresia :

$$\psi \approx 28,8 \frac{ks}{v^{1/2}} \qquad (3)$$

în care v este viteza de baleiere exprimată în $V.s^{-1}$ [8].

Datele sînt prezentate în tabelul 2.

Tabelul 2

DATE DE VOLTAMETRIE CICLICĂ PENTRU UNDA REVERSIBILĂ A METACLORCINAMTIOAMIDEI (IIb)
c=1,0x10^{-3}M

v/$mV.s^{-1}$	$-E_{p_c}$/V	$-E_{p_a}$/V	ΔE_p/V	ψ	k_sx10^3/$cm.s^{-1}$	i_{p_a}/i_{p_c}
50	1,690	1,586	0,104	0,520	4,03	1,02
100	1,688	1,586	0,102	0,550	6,03	0,94
200	1,700	1,585	0,115	0,410	6,36	0,92
500	1,714	1,575	0,139	0,270	6,62	0,91
1000	1,730	1,568	0,162	0,190	6,59	0,94

Tabelul 3

INFLUENŢA CONCENTRAŢIEI ASUPRA VALORII POTENŢIALULUI DE PEAK $v = 50\ mV.s^{-1}$

IIa		IIb		IIc	
$c/Mx10^3$	$-E_{pc_1}/V$	$c/Mx10^3$	$-E_{pc_1}/V$	$c/Mx10^{-3}$	$-E_{pc_1}/V$
1,06	1,223	1,0	1,200	1,05	1,220
3,20	1,180	2,53	1,055	3,20	1,150

S-a studiat şi influenţa concentraţiei substratului asupra valorii potenţialului de peak caracteristic primei unde de reducere.

Se observă că are loc o deplasare a peak-ului către valori mai pozitive pe măsură ce concentraţia creşte (tabelul 3).

Se poate presupune că etapa de transfer a primului electron la substrat, soldată cu formarea anionului radical instabil, este urmată de o etapă chimică în urma căreia rezultă un produs notat cu *P* conform ecuaţiei :

$$S^{\cdot -} \xrightarrow{k} P \qquad (4)$$

Referitor la natura etapei chimice se poate avansa ipoteza unei reacţii de protonare datorată urmelor de apă prezente în solvent, oricît de bine deshidratat ar fi, ipoteză care urmează să fie confirmată experimental.

Etapa chimică este urmată în cazul celor trei clorderivaţi de o a doua etapă electrochimică, transferul de electron avînd loc la produsul *P*.

În cazul izomerilor *orto* (II a) şi *para* (II c), procesul este ireversibil, iar pentru *meta* (II b) este reversibil, cu formarea radical anionului corespunzător, notat de fiecare dată tot cu P^- conformschemei generale :

$$S + e^- \rightarrow S^{\cdot -} \xrightarrow{k} P \xrightarrow{+e^-} P^- \text{ (IIa şi IIc)}$$

$$P \xrightarrow{+e^-} P^- \text{ (IIb)}$$

În consecinţă mecanismul de reacţie poate fi considerat de tip ECE.

b. Date voltametrice cu electrod disc rotitor (RDE).

Măsurătorile efectuate cu RDE au demonstrat faptul că toate undele de reducere a compuşilor investigaţi corespund unor procese de transfer monoelectronice. Într-adevăr valorile pantelor obţinute din dependenţa lineară

$$E = f\left(\lg \frac{i_d - i}{i}\right),$$

unde i_d reprezintă curentul limită de difuziune, duc la valori de aproximativ 60 mV/decadă.

Tabelul 4

COEFICIENŢI DE DIFUZIUNE ŞI CONSTANTE ELECTROCHIMICE DE VITEZĂ

Compus	$c/Mx10^3$	*A*	*B*	$Dx10^5/cm^2.s^{-1}$	$Kx10^3, cm.s^{-1}$
I	1,05	7,05	2,05	3,94	4,80
IIa	3,20	4,18	0,533	1,62	6,08
IIb	1,41	9,74	0,139	1,56	3,43
IIc	3,20	2,69	0,738	3,10	4,38

Lucrînd cu viteze de rotaţie diferite şi extrapolînd dreapta redată de ecuaţia (5) :

$$i_d^{-1} = A\omega^{-1/2} + B \qquad (5)$$

pentru viteză de rotaţie infinită, se obţine curentul cinetic real, curent determinat numai de viteza de transfer a electronului [5].

Din ordonata la origine $B = \frac{1}{nFKc}$

se calculează constanta electrochimică de viteză *K*, iar din panta dreptei

$$A = \frac{1,6\,\upsilon^{1/6}}{nFD^{2/3}c}$$

coeficientul de difuzie *D* al compusului organic studiat. Pentru coeficientul de viscozitate al solventului s-a luat valoarea $\upsilon = 1,7.10^{-2}\ cm^2.s^{-1}$.

Datele cinetice au fost obţinute folosind metoda celor mai mici patrate şi sînt listate în tabelul 4.

Bibliografie

1. CONSTANTINESCU, E, CERCASOV, C. şi TIMPEA, S. Rev. Roum. Chim. (sub tipar)
2. CIUREANU, M., HILLEBRAND, M., MEGHEA, A. şi VOLANSCHI, E., J.Electroanal.Chem. , **239**, 1988, p.227
3. CORNEA, F., CERCASOV, C., CONSTANTINESCU, T. şi IVAN, L., Rev.Chim. (Bucureşti), **33**, 1982 , p.962
4. GOLDBERG, I. şi BARD, A.J., J.Phys.Chem., **75**, 1971, p.3281
5. KLINGLER, R.J. şi KOCHI, J.K., J.Am.Chem.Soc., **102**, 1980, p.4790
6. NICHOLSON, R.S., Anal.Chem., **38**, 1966, p.1406
7. NICHOLSON, R.S., Anal.Chem., **37**, 1965, p.1351
8. ADAMS, R.N., Electrochemistry at Solid Electrodes, Marcel Dekker, New-York, 1969

ALEXANDRU BÂRHALĂ
DUMITRU I. MARCHIDAN

Al doilea coeficient de virial la vaporii unor substanţe organice

C.Z. : 541:11

The virrial coefficient determinations of some substances intervening in the liquid-vapour equilibrium, in the process to obtain piperylene for the specific polymerization are presented. All measurements have been performed on a device especially designed for this purpose, based on a method of compressing a certain vapour quantity, in a fixed volume, and measuring the vapour pressure after compression.

Dintre ecuaţiile de stare propuse pentru caracterizarea termodinamică a echilibrelor lichid-vapori, ecuaţia cu coeficienţi de virial are cea mai largă răspîndire datorită caracterului ei riguros teoretic [1].

Ea se obţine prin dezvoltarea în serie de puteri a factorului de compresibilitate $Z = pV/RT$ după volum (densitate) sau presiune :

$$Z = pV/RT = 1 + B/V + C/V^2 + \ldots\ldots\ldots \quad (1)$$

$$Z = pV/RT = 1 + B'p + C'p^2 + \ldots\ldots\ldots \quad (2)$$

unde p reprezintă presiunea, V este volumul molar, T este temperatura, R este constanta gazelor, iar $B, C, \ldots B', C' \ldots$ coeficienţii de virial. La presiuni joase (domeniu în care au loc cele mai obişnuite operaţii de separare) ecuaţia de virial poate fi trunchiată de la al doilea termen, deci numai al doilea coeficient de virial trebuie cunoscut. La presiuni ridicate se iau în considerare şi coeficienţi de virial superiori.

Cunoaşterea coeficienţilor de virial este importantă atît sub aspectul practic al calculelor unor mărimi termodinamice, ce caracterizează echilibrul lichid-vapori [2], cît şi teoretic al evaluării potenţialelor de interacţie moleculară [3] (coeficienţii de virial alături de date ale fenomenelor de transport constituie sursa de date pentru determinarea parametrilor potenţialelor de interacţie). Calcularea teoretică a coeficienţilor de virial se face prin două procedee şi anume: fie folosind parametrii potenţialelor de interacţie şi atribuind interacţiei o anumită formă de potenţial specifică naturii moleculare, fie cu ajutorul unor relaţii rezultate din principiul stărilor corespondente [1]. Pentru calcule practice se folosesc des relaţii bazate pe principiul stărilor corespondente [4,5], relaţii care dau valori ale lui B în concordanţă cu cele experimentale, în special pentru substanţe nepolare. Pentru majoritatea substanţelor polare, relaţiile respective dau valori diferite decît cele experimentale şi singura cale sigură de obţinere a datelor de coeficienţi de virial, este determinarea lor experimentală. Scopul acestei lucrări este de a prezenta o instalaţie de determinare experimentală a celui de al doilea coeficient de virial la presiuni moderate şi valorile obţinute pe unele substanţe care intervin în echilibrele lichid-vapori din tehnologia de obţinere a piperilenelor pentru polimerizarea stereospecifică.

Principiul metodei de determinare a coeficienţilor de virial

Metoda de determinare a celui de al doilea coeficient de virial face parte din clasa de metode absolute, în care se variază presiunea şi volumul, menţinîndu-se constante temperatura şi cantitatea de gaz sau vapori [1]. Comprimarea are loc într-un piezometru constînd din două sau mai multe baloane de sticlă de diferite volume, legate între ele împreună cu un detector diferenţial de presiune. Presiunea rezultată în urma comprimării este echilibrată de cealaltă parte a detectorului diferenţial de presiune cu ajutorul azotului, a cărui presiune se citeşte la un manometru cu mercur, exterior. Comprimarea gazului se face cu ajutorul mercurului. Construcţia piezometrului şi tipul detectorului diferenţial de presiune

Chim.ALEXANDRU BÂRHALĂ şi dr.doc.DUMITRU I.MARCHIDAN, Institutul de Chimie Fizică al Academie Române.

diferă de la autor la autor [6-10]. Astfel, s-au folosit serii de 2 - 6 baloane, iar detectorul de presiune a fost fie un manometru în formă de U [9-10], fie un detector de nul capacitiv [6-8].

Instalaţia de determinare a coeficienţilor de virial

Instalaţia folosită pentru determinarea coeficienţilor de virial este prezentată în ansamblul din figura 1. Ea cuprinde următoarele părţi principale :

1. Piezometrul cu manometrul de nul ;
2. Termostatul cu fereastră din sticlă;
3. Manometrul în formă de U pentru măsurarea presiunii azotului ;
4. Linia de alimentare cu vapori ;
5. Linia de alimentare cu azot;
6. Instalaţia de vid (preliminar şi înalt).

1. Piezometrul cu manometrul de nul constă dintr-o pipetă de sticlă Pyrex avînd trei baloane, ale căror volume sînt: 72 cm^3 - balonul de jos, 24 cm^3 - balonul din mijloc, 36 cm^3 - balonul de sus. Aceste volume au fost astfel alese pentru a da comprimări succesive de două şi trei ori ale presiunii iniţiale. Vaporii sunt comprimaţi cu ajutorul mercurului din rezervoarele cu mercur, R_1 şi R_2. Pe pipeta piezometrului şi pe manometrul de nul, D, au fost gravate semne de referinţă în poziţiile 1,2,3,4,5 şi r_5, care au permis delimitarea volumelor. Înainte de asamblarea finală în forma arătată în figura 2, pipeta a fost calibrată volumetric. Au fost definite următoarele volume: V_1 între semnele 1 şi 5, V_2 între semnele 2 şi 5, V_3 între semnele 3 şi 5. Aceste volume au fost determinate cu ajutorul mercurului prin cîntărire.

Mărimile cerute în calcule au fost rapoartele de volume $V_1/V_2 = r_1$ sau $V_1/V_3 = r_2$. Rapoartele r_1 şi r_2 obţinute la calibrarea iniţială au fost verificate şi prin măsurători de compresibilitate cu azot, obţinîndu-se o bună concordanţă între ele.

2. Termostatul (Tm), constă dintr-un vas cu pereţi dubli, izolat cu vată de sticlă, de capacitate 40l, prevăzut cu o fereastră din sticlă, ce permite observarea în timpul lucrului, a nivelului mercurului în piezometrul şi în manometrul de nul. Ca lichid de termostatare s-a folosit ulei de parafină, pentru determinări pînă la 130^{0}C, iartermostatarea a fost asigurată în limitele de ±0,2^{0}C.

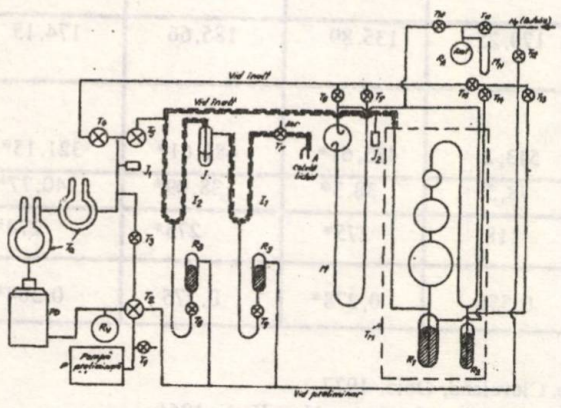


Fig.1 Instalaţia de determinare a coeficienţilor de virial

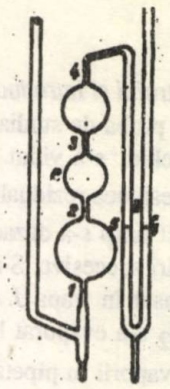


Fig.2 Piezometrul cu manometrul de nul

3. Manometrul de măsurare a presiunii azotului (M) este făcut din sticlă Pyrex calibrată de $Ø_i$ = 16 mm, diametru ce permite evitarea erorilor de capilaritate. Pe ramura stîngă manometrul este prevăzut cu un balon de aproximativ 250 cm^3 pentru expansiunea azotului, iar pe ramura dreaptă se află un tub scurt cu şlif, necesar umplerii manometrului cu mercur. Manometrul este conectat la restul instalaţiei prin robinetele T_6 şi T_7. Citirea denivelărilor de presiune, care apar la manometru, s-a făcut cu ajutorul unui catetometru de precizie cu 0,01 mm.

4. Linia de alimentare cu vapori, cuprinde : a) fiola de evaporare A, din care se alimentează cu vapori, piezometrul. Ea este astfel concepută, încît poate permite degazarea lichidului (prin evaporări şi condensări repetate) înainte de evaporarea acestuia în piezometru. De asemenea, permite realizarea amestecurilor de lichide prin cîntărire.

b) închizătoarele cu mercur I_1 şi I_2 împreună cu rezervoarele de mercur R_8 şi R_9 şi robinetele T_8 şi T_9, care servesc la izolarea vaporilor de robinetele gresate înainte de a-i introduce în piezometru. Porţiunea din instalaţie înconjurată cu linii punctate a fost încălzită electric, pentru a evita condensarea vaporilor la trecerea lor către piezometru.

c) trapa de condensare *J*, care a servit la condensarea în porţiuni a lichidului din fiola *A*, înainte de a fi vaporizat şi introdus în pipeta piezometrului. În cazul amestecurilor s-a condensat întreaga cantitate de amestec de compoziţie cunoscută, determinată prin cîntărire. Robinetul *TF* este un robinet de vid cu corp de teflon, cu trei căi, permiţînd atît vidarea fiolei *A* şi trecerea vaporilor spre piezometru, cît şi deschiderea instalaţiei la presiunea atmosferică.

5. Linia de alimentare cu azot, cuprinde rezervorul de azot R_A, manometrul M_N, la care se citeşte presiunea şi robinetele T_{10}-T_{14}.

6. Instalaţia de vid, constă din pompa de vid preliminar *P*, rezervorul de vid R_V, pompa de difuziune P_D, trapele de răcire cu azot lichid T_a, robinetele T_1-T_5 şi jojele pentru măsurarea vidului preliminar (J_1) şi înalt (J_2).

Modul de lucru

1. Evacuarea piezometrului şi introducerea probei.
Cu fiola *A*, conţinînd proba de studiat introdusă într-un vas Dewar cu azot lichid, s-a vidat întreaga instalaţie timp de 3-4 h, cînd presiunea reziduală a fost de 5.10^{-4} - 5.10^{-5} mmHg. În acest timp s-a dezaerat lichidul din *A* prin fierberi şi îngheţări succesive. S-a evaporat lichidul din fiola *A* şi condensat în trapa *J*. După manevrarea închizătoarelor I_1 şi I_2 s-a evaporat lichidul condensat în *J*, introducîndu-se vaporii în pipeta piezometrului (în acest timp traseul exterior de acces al vaporilor a fost încălzit). Vaporii introduşi în pipetă s-au „închis" prin ridicarea mercurului din rezervoarele R_1 şi R_2 cu ajutorul unei presiuni mici de azot prin manevrarea robinetelor T_{12}, T_{13} şi T_{14}. S-a vidat din nou toată instalaţia. Presiunea vaporilor din pipetă nu trebuie să depăşească presiunea punctului de rouă al substanţei respective. Dacă în timpul comprimărilor vaporii se condensează, lichidul rezultat poate fi reţinut de către mercur, acesta ducînd la erori însemnate asupra măsurătorilor.
2.Măsurarea presiunii. După „închiderea" vaporilor în pipeta piezometrului, se fixează meniscul mercurului la semnul *1*, iar la manometrul de nul la semnul *5*, în ramura stîngă. Prin deschiderea robinetului T_{10} se egalează înălţimile coloanelor de mercur din D (în ramura dreaptă mercurul ajunge la semnul r_5). În acelaşi timp azotul pătrunde în manometrul *M* producînd o denivelare a coloanelor de mercur egală cu presiunea vaporilor din piezometru (presiunea iniţială).
La comprimare se aduce mercurul din rezervor la semnul *2* şi apoi *3*, operaţiile celelalte fiind la fel. Din aceste comprimări la volumele V_1, V_2 şi V_3 se citesc presiunile p_1, p_2 şi p_3.
3. Înlăturarea probei s-a făcut după următorul procedeu: s-a evaporat lichidul rămas în *J* pînă s-a atins o presiune de vapori egală cu cea din piezometru, s-a retras mercurul din rezervoarele R_1 şi R_2 şi vaporii au fost condensaţi total în *J*.După retragerea mercurului din închizătorul I, s-a condensat lichidul din nou în fiola *A*, s-a deschis robinetul *TF* la presiunea atmosferică şi s-a scos fiola.

Substanţele utilizate în studiu

Au fost folosite substanţe de înaltă puritate verificată prin analiză cromatografică. Acestea au fost deshidratate şi păstrate pe site moleculare de 5 Å proaspăt activate. Principalele constante fizice ale substanţelor din literatură şi cele determinate experimental sunt prezentate în tabelul 1. Azotul folosit a fost de puritate 99,8%, iar pentru îndepărtarea eventualelor urme de oxigen şi apă a fost trecut printr-o coloană conţinînd palete de catalizator Cu-Ni depus pe kieselgur şi apoi prin două coloane de silicagel.

Procedeul de calcul al coeficienţilor de virial [11].
Pentru două etape de comprimare, ecuaţia virială de stare trunchiată după termenul al doilea va fi :

$$p_1 V_1 = nRT + nRT.B'p_1 \qquad (3)$$
$$p_2 V_2 = nRT + nRT.B'p_2$$

Tabelul 1

PRINCIPALELE CONSTANTE FIZICE ALE SUBSTANŢELOR FOLOSITE

Constanta / Substanţa	*n*-Hexan	Metil-izoamilen eter	Formiat de metil	Alcool metilic	*cis*-Piperilenă	*trans*-Piperilenă	*n*-Butialdehidă
Indice de refracţie, $n_D^{239,15}$	1,3705	-	1,3433	1,3288	1,4209	1,4301	1,3873
Densitate, $d^{298,15}$	0,6603	-	0,9742	0,7914	0,6926	0,6760	0,8170
Temperatura de fierbere, (K) (101,325 kPa)	341,95	363,15	304,7	337,8	317,22	315,18	348,85
Temperatura de topire, (K)	178,15	-	174,15	179,25	135,89	185,66	174,15
Constante critice :							
T_c K	507,86	533*	487,2	513,2	485,61*	482,61*	321,15*
P_c bar	29,19	30,02*	59,2	78,5	38,3*	38,09*	40,77*
V_c mL.mol^{-1}	368,04	374*	172	118	275*	275*	278*
Factor acentric	0,350	0,354*	0,255	0,556	0,278*	0,275	0,364*

* valori estimate

CRC Handbook of Chemistry and Physics, 58-th edition, CRC Press Inc. Cleveland, Ohio, 1977
Reid R.C. şi Sherwood T.K., The Properties of Gases and Liquids, McGraw Hill Inc. Company, New York, 1966

sau

$$p_1V_1 = nRT + nRTB/V_1 \quad (4)$$

$$p_2V_2 = nRT + NRTB/V_2$$

Din cele două ecuații se elimină n și astfel valoarea lui B' sau B este dată de:

$$-\frac{B''}{RT} = \frac{p_1V_1 - p_2V_2}{p_1p_2(V_1 - V_2)} \quad (5)$$

sau

$$B' = \frac{RT(1/p_1 - 1/p_2)}{r_1 - 1} \quad (5a)$$

iar pentru B:

$$-\frac{B}{RT} = \frac{V_1V_2(V_1 - V_2)(p_1V_1 - p_2V_2)}{p_1V_1 - p_2V_2} \quad (6)$$

sau

$$B = \frac{RTr_1(1 - r_1)(p_1r_1 - p_2)}{(p_1r_1^2 - p_2)^2} \quad (6a)$$

unde $r_1 = V_1/V_2$ (în determinările efectuate r_1 =1,8620).

Pentru a treia etapă de comprimare relațiile prezentate sunt identice, însă intervine raportul de volume $r_2 = V_1/V_3$. Diferența dintre B'și B nefiind importantă la presiuni mici, urmează, conform relațiilor (5*a*) și (6*a*), că se pot determina valorile coeficientului secund de virial, în cazul metodei de față, numai prin măsurători de presiune. În cazul amestecurilor de vapori, ecuația virială de stare fiind asemănătoare, aceste relații dau coeficientul virial de amestec B_{am}, și cunoscîndu-se B pentru componenții puri se determină coeficientul virial de intersecție B_{12}.

Tabelul 2

AL DOILEA COEFICIENT DE VIRIAL LA VAPORI DE N-HEXAN LA DIFERITE TEMPERATURI

Temperatura, K	-B cm^3/mol				
	date proprii	a	b	c	d
313	-	1676	1620	-	-
315	-	-	-	1750	-
318	1668	1637	-	-	-
320	-	-	-	-	1560
322	-	-	-	-	1500
323	-	-	-	1590	-
324	-	1496	-	-	-
328	1490	-	1406	-	-
332	-	1419	-	-	-
335	-	-	-	1450	1265
338	1350	1326	-	-	-

a. McGlashan, M.L. și Potter, D.J.B. , Proc.Roy.Soc. A 267, 1962, p.478

b. Bottomley, G.A. și Reeves, C.G., J.Chem.Soc., 1958, p.3794

c. Hajjar R.F., Kay, W.B. și Leverett, G.T., J.Chem.Eng.Data 14, 1969, p.377

d. Lambert, J.D., Roberts, G.A.H., Rowlinson, J.D. și Wilkinson, V.J., Proc.Roy.Soc. A, 196, 1949, p.113

Rezultate și discuții

Verificarea instalației și a modului de lucru s-a făcut prin determinarea celui de al doilea coeficient de virial la vapori de n-hexan. Rezultatele obținute sunt prezentate în tabelul 2, împreună cu date disponibile din literatură. Se constantă o bună concordanță între datele obținute. În vederea caracterizării unor echilibre lichid-vapori, în cadrul unei tehnologii pentru obținerea piperilenelor pentru polimerizare stereospecifică, s-au determinat coeficienții de virial ai principalilor componenți, care intervin în procesul tehnologic, și anume: eter metilizoamilen, formiat de metil, cis- trans-piperilenă și n-butiraldehidă. Rezultatele obținute sunt prezentate în tabelul 3. Pentru substanțele la care s-au găsit date în literatură, se prezintă în comparație cu acestea. Datele obținute sunt media a trei determinări, iar eroarea maximă a lui B nu depășește ± 25 cm^3/mol.

Tabelul 3

AL DOILEA COEFICIENT DE VIRIAL LA VAPORI DE ETER METILIZOAMILEN, FORMIAT DE METIL, ALCOOL METILIC, CIS-PIPERILENĂ, TRANS-PIPERILENĂ ȘI N-BUTIRALDEHIDĂ

Temperatura,		Presiunea inițială,	- B, cm^3/mol	
^{0}C	K	mmHg	date proprii	date din literatură
		metilizoamilen eter		
53	326, 15	116, 55	2494	-
60	333, 15	123, 98	2132	-
64	337, 15	117, 53	1930	-
70	343, 15	117, 50	1550	-
75	348, 15	123, 22	1219	-
		formiat de metil		
35	308, 15	236, 97	949	-
40	313, 15	242, 03	884	840 (la 46^{0}C) [15]
65	338,15	236,06	687	660(la 69, 1^{0}C) [15]
		alcool metilic		
42	315,15	163,28	1412	1424 (la 46^{0}C) [16]
50	323,15	181,35	1376	1316(la 56 ^{0}C) [16]
64	337, 15	193, 18	1230	1251(la 62 0C) [16]
		cis-piperilenă (*cis*-1, 3-pentadienă)		
40	313, 15	205, 52	1353	-
55	328, 15	212, 15	1250	-
65	338, 15	263, 52	1181	-
72	345, 15	254, 57	1106	-
		trans-piperilenă (trans 1, 3-pentadienă)		
40	313, 15	227, 89	1513	-
55	328, 15	254, 43	1400	-
65	338, 15	250, 89	1264	-
72	345, 15	254, 57	1174	-
		n-butiraldehidă		
30	303, 15	133, 02	1525	-
50	323, 15	167, 25	1324	-
66	339, 15	183, 49	1160	-
72	345, 15	191, 27	1098	-
90	363, 15	175, 67	1017	-

Discuţia erorilor

Metoda de compresibilitate este afectată de o serie de erori dintre care cele mai importante se datorează adsorbţiei vaporilor pe sticlă, pe suprafaţa mercurului sau pe unsoarea de vid. Bottomley şi colaboratorii [12] au arătat că erorile datorate adsorbţiei vaporilor pe sticlă devin importante la temperaturi joase. Ele sunt de ordinul ± 30 - 100 cm^3/mol. Tot Bottomley [13] a arătat că adsorbţia vaporilor pe suprafaţa mercurului creşte odată cu creşterea presiunii. În scopul eliminării erorilor, înaintea fiecărei introduceri a vaporilor de studiat în piezometru, s-a «spălat" cu vapori de cîteva ori întreaga linie de alimentare a acestuia. De asemenea, în acelaşi sens s-a evitat contaminarea vaporilor din unsoarea de vid prin folosirea închizătoarelor cu mercur şi a robinetului cu corp de teflon.

Erorile de măsură, care apar la determinarea celui de al doilea coeficient de virial, se datorează în primul rînd erorii de măsură a presiunilor p_1 şi p_2. Erorile în măsurarea presiunilor p_1 şi p_2 provin din imprecizia fixării meniscurilor mercurului la semnele de referinţă ale piezometrului. Înainte de a analiza rezultatele obţinute s-au examinat toate corecţiile, care pot îmbunătăţi precizia măsurătorilor. Presiunile fiind măsurate prin denivelarea manometrică cu ajutorul unui catetometru, s-au impus următoarele corecţii :

1. Corecţia pentru dilatarea liniară a scalei catetometrului cu temperatura :

$N\Delta d = Nd_{20}\lambda\Delta t = Nd_{20} \cdot 11 \times 10^{-6}\Delta t$

unde :

N este numărul de gradaţii citite în momentul măsurării temperaturii t ;

λ = coeficientul de dilatare al scalei catetometrului (în cazul respectiv, pentru oţel $\lambda = 11 \times 10^{-6}$ mm/grad;

d_{20} = distanţa între două gradaţii la 20°C.

2.Corecţia densităţii mercurului Δh_d :

$$\Delta h_d = \frac{h(\rho_0 - \rho_t)}{\rho_0}$$

unde:

h este denivelarea măsurată, mm;

ρ_0 = densitatea mercurului la 0°C = 13,5955 g/cm^3;

ρ_t = densitatea mercurului la t °C.

3. Corecţia acceleraţiei gravitaţionale Δh_g :

$$\Delta h_g = - h \frac{980,665 - g_{real}}{980,665}$$

unde:

h este denivelarea măsurată, mm;

g_{real} = acceleraţia gravitaţională locală (pentru Bucureşti g_{real} = 980,54 cm/s^2 [14]).

Exemplu de calcul:

- denivelarea manometrului : 248,52 mm
- temperatura termostatului: 65°C
- temperatura în jurul manometrului : 25°C

1. Corecţia dilatării liniare a catetometrului

$N\Delta d = 248,52 \times 11.10^{-6} \times 5 = 0,014$ mm

2. Corecţia densităţii mercurului:

$$\Delta h_d = -248,52 \frac{13,5955 - 13,4362}{13,5955} = -2,912 \text{ mm}$$

3. Corecţia acceleraţiei gravitaţionale :

$$\Delta h_g = -248,52 \frac{980,665 - 980,540}{980,665} = -0,032 \text{ mm}$$

Presiunea corectată :

$p_1 = 248,52 + 0,014 - 2,912 - 0,032 = 245,59$ mm

Concluzii

S-au determinat coeficienţii de virial ai substanţelor : metilizoamilen eter, formiat de metil, alcool metilic, *cis*-piperilenă, *trans*-piperilenă şi *n*-butiraldehidă în vederea caracterizării unor echilibre lichid-vapori (ELV), pentru o tehnologie de obţinere a piperilenelor pentru polimerizarea stereospecifică.

Măsurătorile au fost efectuate pe o instalaţie de concepţie proprie, bazată pe o metodă de comprimare izotermă a unei cantităţi de vapori, într-un volum fix şi măsurarea presiunii vaporilor după comprimare. Instalaţia a fost verificată prin determinarea coeficientului secund de virial la vapori de *n*-hexan.

Bibliografie

1. MASON, E.A. şi SPURLING, TH, The Virial Equation of State, Pergamon Press, Oxford, 1969.
2. BÂRHALĂ, Al., Rev.Chim.(Bucureşti), 27, 1976, p.573
3. BÂRHALĂ, Al., Stud.Cercet.Chim. Acad.RSR., 21, 1973, p.215.
4. PRAUSNITZ, J.M., Molecular Thermodynamics of Fluid Phase Equilibria, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, 1969.
5. GOTHARD, F.A., Echilibre lichid-vapori I, Ed.Academiei RSR, Bucureşti, 1975.
6. ANDON, R.J.L, Cox, J.D, Harigton, E.F.C., şi MARTIN, J.F., Trans.Faraday Soc. 53, 1957, p.1074
7. COX, J.D. şi ANDON, R.L.J., Trans.Faraday Soc., 54, 1958 p.1622.
8. HAUTHAL, W.H., Teză Univ. Halle-Wittenberg, 1958
9. KNOEBEL, D.J. şi WEDMISTER, Wc., J.Chem.Eng.Data, 13, 1968, p.312.
10. HAJJAR, R.F., KAY, W.B. şi LEVERET, G.F., J.Chem. Eng. Data, 14, 1969, p.377
11. VÎLCU, R. şi BÂRHALĂ, Al., Rev.Roum.Chim. 20, 1975, p.889
12. BOTTOMLEY, G.A., COOPER, I.H., NYBERG, C.L. şi SPURLING, T.H., Austral.J.Chem. 15, 1965, p. 1105
13. BOTTOMLEY, G.A., HEAVES, G.G. şi WHYTLAW-GRAY, R., J.Chem.Soc., 1958, p.3794
14. BĂRBULESCU, N., Fizică moleculară şi căldură, Ed.Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1970
15. LAMBERT, J.D., CLARKE, J.S., DUKE, J.F., HICKS, C.L., LAWRENCE, S.D., MORRIS, D.M. şi SHONE M.G.T., Proc.Roy.Soc. A 249, 1959, p.414
16. LAMBERT, J.D., ROBERTS, G.A.H., ROWLINSON, J.S. şi WILKINSON, V.J., Proc.Roy.Soc. A 196, 1949, p.113

ANA-MARIA POPESCU
MIRCEA OLTEANU
ŞTEFANIA ZUCA

Electrosinteza TiB_2 în electroliţi topiţi

C.Z.: 541. 135. 3

A comparative study of the TiB_2 electrosynthesis, in various classes of nelted electrolytes, containing Ti and B electrochemically active compounds, formed both from the oxygenated combinations (i. e. TiO_2, B_2O_3, $Na_2B_4O_7$) and their halides (i. e. $TiCl_3$, K_2TiF_6, $NaBF_4$) was made as follows : $CaO + CaF + B_2O_3 + TiO_2$; $NaCl + KCl + K_2TiF_6 + KBF_4$; $NaCl + KCl + NaF + TiCl3 + NaBF_4$; $NaCl + Na_2CO_3 + Na_3AlF_6 + Na_2B_4O_7 + TiO_2$.

Thus, the influence of the solvent composition, the Ti/B atomic ratio specific to the solute, the current density and temperature upon the current yield, the TiB_2 cathodic depositions purity and granulometry were established.

Diborura de titan este un compus intermetalic, care prezintă o foarte mare stabilitate termodinamică (DG^o = -246kJ/mol[1] şi rezistenţă mecanică.In consecinţă se caracterizează printr-o temperatură de topire foarte ridicată (>2600°C) şi o duritate foarte mare.Aceste proprietăţi combinate cu o foarte bună conductivitate electrică şi termică, cu o rezistenţă foarte mare la atacul chimic şi o bună umectabilitate faţă de metalele topite (Na, K, Al), fac din TiB_2 un material al tehnologiilor avansate. Pulberile de TiB_2 sînt considerate un precursor deosebit de interesant al ceramicilor cu proprietăţi electrice, termodinamice şi chimice excepţionale, fără de care cercetările spaţiale ar fi fost mai greu de realizat. O aplicare deosebit de studiată în ultimul timp este realizarea electrozilor inerţi pentru electrochimia temperaturilor ridicate, şi mai ales catozii inerţi pentru electroliza aluminiului [2-6]. Deşi obţinută printr-o gamă largă de metode, cum sînt combinarea directă a elementelor, reducerea TiO_2 cu B metalic sau reducerea carbotermică sau metalotermică a amestecurilor de TiO_2 şi B_2O_3, (metodă ce se aplică astăzi la scară mare), numai prin electrosinteza în săruri topite se asigură obţinerea unui produs cu o puritate≥ 99%. In plus pe această cale se pot obţine fie pulberi cu granulometrie variabilă, fie depuneri peliculare aderente la suport.

Electroliţii utilizaţi în electrosinteza TiB_2 pot fi generic împărţiţi în două grupe de sisteme topite conţinînd componenţi electroactivi constînd din: 1) compuşii oxigenaţi ai titanului şi borului: $Me_2B_4O_7$ - TiO_2 sau $MeBO_2$ - TiO_2 [7,8]; 2) compuşii halogenaţi ai celor două metale: Me_2TiF_6 sau TiF_3 şi $MeBF_4$ [9-11], unde Me reprezintă metalul alcalin. De regulă topitura solvent constă din cloruri şi/sau fluoruri alcaline.

Mecanismul procesului catodic de electrosinteză a TiB_2 este foarte puţin studiat în cîteva articole de dată foarte recentă [11-13]. Procesul se bazează pe reducerea simultană a ionilor de Ti şi B într-o singură treaptă la potenţiale aproximativ egale:

$Ti^{3+} + 3e \longrightarrow Ti^o \quad E_d = 2,4 \pm 0,1$ V (1)

$B^{3+} + 3e \longrightarrow B^o \quad E_d = -2,3 \pm 0,1$ V (2)

(determinate în raport cu potenţialul de dizolvare al platinei), urmată de reacţia chimică de combinare şi formare a TiB_2, însoţită de efecte termice importante, care favorizează depolarizarea catodică, astfel că procesul este cu 0,2 - 0,3 V mai electropozitiv decît cel de depunere a ionilor individuali [12,13].

De regulă electrodepunerea catodică a titanului este un proces complicat, care are loc în diferite trepte de valenţă determinate atît de natura topiturii solvent cît şi a speciei electrochimic activă conţinînd titanul. Secvenţa $Ti^{4+} \dashrightarrow Ti^{3+} \longrightarrow Ti^{2+} \longrightarrow Ti^o$ este prezentă la descompunerea electrolitică a $TiCl_4$ dizolvată în diferite topituri de halogenuri alcaline (cloruri, şi/sau fluoruri). Cînd solutul este K_2TiF_6, procedeul de electroreducere se produce într-o singură treaptă $Ti^{3+} \longrightarrow Ti^o$, dacă solventul este format din cloro-fluoruri

Chim. ANA-MARIA POPESCU, dr.chim.MIRCEA OLTEANU şi dr. doc. ŞTEFANIA ZUCA , Institutul de Chimie Fizică al Academiei Române.

sau fluoruri alcaline, [15-17]. In ceea ce priveşte electrochimia borului, datele de literatură dovedesc că electrodepunerea sa are loc întotdeauna într-un singur stadiu cu participarea a $3e^-$ [12,13].

Ţinînd seama de cele menţionate, acest studiu îşi propune o cercetare sistematică asupra influenţei electrolitului, (deci a diferiţilor solvenţi şi soluţii), asupra electrosintezei TiB_2.De asemenea s-a studiat influenţa parametrilor de operare ai electrolizei: densitatea de curent, temperatură, asupra randamentului procesului şi a purităţii compusului obţinut. Studiul se referă numai la obţinerea pulberilor de TIB_2, ceea ce face oportună şi urmărirea granulometriei sale cu densitate de curent.

Partea experimentală

Elec troliţii studiaţi, sumarizaţi în tabelul 1, au fost selecţionaţi astfel încît componenţii electrochimic activi conţinînd titanul şi borul sînt atît combinaţiile cu oxigen cît şi cele halogenate, iar solventul este fie format numai din cloruri, fie un amestec cloro-fluorurat al metalelor alcaline. Au fost evitate amestecurile formate numai din fluoruri alcaline, deoarece solubilitatea lor în apă este foarte scăzută, ceea ce face dificilă recuperarea pulberii de TiB_2 din depozitul catodic.

Compuşii utilizaţi la prepararea electroliţilor au fost de puritate p.a. In funcţie de condiţiile specificate în ultima coloană a tabelului 1, topirea lor s-a făcut fie în atmosferă liberă, fie în condiţiile în care urmele de apă şi de produşi de hidroliză să fie îndepărtaţi. In acest scop cantităţile necesare din fiecare component au fost topite direct în celula de electroliză în vacuum, în timp ce temperatura a crescut treptat la 400°C timp de 4h, după care temperatura s-a ridicat la temperatura de lucru, specificată în coloana a 5-a a tabelului 1, în timp ce în celulă s-a introdus argon purificat (urme de oxigen şi azot sub 30 ppm).

Tabelul 1
DIFERITE TIPURI DE ELECTROLIŢI STUDIAŢI

Electroliţi				Tem-peratură °C	Condiţii de lucru
tip	solvent	solut			
Oxifluoruraţi	$CaO+CaF_2$	TiO_2	B_2O_3	1100	atmosferă inertă, riguros controlată; $O_2, H_2O \geq 30ppn$
Clorofluoruraţi	NaCl+KCl +NaF	$TiCl_3$	KBF_4	750	
Cloruraţi	NaCl+KCl	K_2TiF_6	KBF_4	850	
Oxi-cloro-fluoruraţi	NaCl + Na_3AlF_6	TiO_2	$Na_2B_4O_7$	950	atmosferă liberă

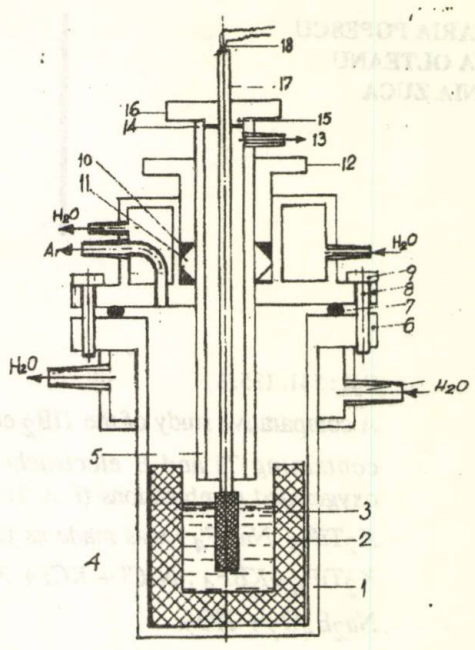


Fig. 1. Celula de electrosinteză: *1*-retortă de oţel inox; *2*-creuzet de grafit (anod); *3*-electrolit; *4*-catod de grafit; *5*-tub din oţel inoxiterm; *6*-flanşă etanşare; *7*-O-ring; *8*-capac prevăzut cu răcire cu H_2O; *9*-şuruburi de etanşare; *10, 11*-garnituri din cauciuc şi teflon; *12*-piesă etanşare; *13*-evacuare gaze, acces argon; *14, 15*-garnituri din cauciuc şi teflon; *16*-piesă etanşare; *17*-tijă catodică; *18*-termocuplu Pt-Pt 10% Rh;

Celula de electroliză este descrisă în figura 1 şi constă în principal dintr-o incintă metalică de oţel inoxiterm (V4A extra) şi ansamblul catodic cu capacul de închidere de la partea superioară. Creuzetul din grafit umplut cu electrolit constituie anodul, fiind legat la terminala pozitivă a sursei de curent prin intermediul incintei metalice.Ansamblul catodic de la partea superioară a tubului metalic este prevăzută cu o flanşă de etanşare şi incinta de circulare a apei de răcire. Catodul din grafit, (cilindrii de diferite diametre), se află înşurubat la capătul inferior al unei tije metalice introdusă în celulă printr-un O-ring izolator localizat în centrul capacului, care se deplasează pe verticală în condiţii în care etanşarea incintei celulei de electroliză nu este afectată. Tija metalică localizează în centrul său termocuplul Pt-Pt 10% Rh, care asigură măsurarea temperaturii de lucru, cînd tija catodică se află imersată în topitură. Celula a fost de asemenea prevăzută pentru conectare la liniile de vidare şi alimentare cu argon. Etanşarea celulei şi posibilitatea de menţinere a vidului pentru o perioadă suficientă de timp, au fost de asemeni testate.

Procedura experimentală implică umplerea creuzetului cu cantitatea necesară de sare, (operaţie efectuată într-un "dry-box"), introducerea sa în celula de electroliză, care a fost apoi acoperită şi vidată. Cu tija catodică menţinută la partea superioară, partea rece a celulei, sarea a fost topită după indicaţiile menţionate. Apoi catodul a fost coborît în electrolit la adîncimea dorită şi electroliza a fost pornită. Precauţiile speciale de topire nu au fost luate în cazul cînd topitura permitea experimentarea în atmosferă normală (tabelul 1).

La sfîrşitul fiecărui experiment se ridica catodul mai întîi deasupra topiturii, unde se lăsa o perioadă de timp, pentru a se scurge topitura înglobată în depozitul catodic, şi apoi în partea rece a celulei, după care întregul ansamblu era răcit la temperatura camerei. Depozitul catodic se recupera prin spălare, cu o soluţie acidă (5% H_2SO_4), urmată de o neutralizare cu soluţie de 2% NaOH, după care se continuă spălarea de repetate ori cu apă distilată şi în final cu alcool şi acetonă pentru a se asigura o uscare rapidă a pulberii obţinute.

Experimentările au fost efectuate în condiţii galvanostatice într-un domeniu de densitate de curent de 0,1-3 $A.cm^{-2}$. In circuitul de alimentare a celulei a fost inclus şi un coulombmetru de Cu pentru determinarea randamentului de curent. Temperatura de lucru specifică fiecărui electrolit a fost menţinută constantă în timpul electrolizei cu o precizie de $\pm 3^{o}C$.

S-a utilizat în acest scop un cuptor vertical cu înfăşurare zonală de Kanthal. Prin încălzire zonală s-a asigurat şi un gradient de temperatură de $\pm 5^{o}C$ de-a lungul a 20 cm înălţime, zonă în care se află creuzetul umplut cu electrolit. Probe din pulberile obţinute au fost analizate, în ceea ce priveşte puritatea chimică şi distribuţia lor granulometrică. Analiza prin difracţie cu raze X a fost utilizată pentru identificarea produşilor formaţi. Puritatea chimică a fost testată prin analiză spectrală. Pentru a se determina granulometria pulberilor obţinute, s-a folosit un set de site-standard conform normelor în vigoare [18].

Rezultate şi discuţii

Dintre proprietăţile electrolitului un rol major în desfăşurarea oricărei electrolize în săruri topite revine conductibilităţii electrice, *k* care este determinantă pentru randamentul de curent al electrolizei, densităţii, *d*, şi viscozităţii, η , care controlează procesele hidrodinamice din celulă şi prin aceasta separarea produşilor electrolizei şi implicit randamentul ei. Datele furnizate în tabelul 2, exemplifică aceste mărimi, fie pe baza rezultatelor obţinute în măsurătorile proprii, fie a celor de literatură, (toate sumarizate în publicaţiile de specialitate ale NBS-SUA [19], pentru componenţii individuali şi cîteva din amestecurile binare constituente ale electroliţilor studiaţi, pentru care există datele respective. Aşa cum rezultă din tabelul 2, halogenurile alcaline se caracterizează prin valori mari ale conductivităţii electrice şi au densităţi şi viscozităţi scăzute, ceea ce le recomandă ca solvenţi optimi pentru orice electroliză. Este totodată evident că şi compuşii electrochimic activi K_2TiF_6 şi KBF_4 prezintă pentru cei trei parametri în discuţie valori corespunzătoare astfel că dizolvarea lor în diferiţi solvenţi topiţi nu se produce cu o variaţie importantă a acestor proprietăţi. In ceea ce priveşte TiO_2 şi B_2O_3, care practic sînt neconductori, se constată că dizolvarea lor nu se produce cu o variaţie dramatică a parametrilor fizico-chimici în discuţie. Acest comportament sugerează faptul că în urma

Tabelul 2

PROPRIETĂŢI FIZICO-CHIMICE la $1000^{o}C$ PENTRU ELECTROLIŢII STUDIAŢI

Sare topită * mol, %	d, $g.cm^{-3}$	η, cP	K, $ohm^{-1}.cm^{-1}$
CaF_2	3,175	-	4,978
NaCl	1,448	0,657	4,04
Na_3AlF_6	2,115	2,40	2,78
Na_2TiF_6	2,115	-	3,16
$NaBF_4$	1,513	0,687	2,84
$Na_2B_4O_7$	1,946	78,15	0,823
TiO_2, B_2O_3	-	-	neconductori
NaCl - Na_2TiF_6 70 30	1,508	0,815	3,52
NaCl - $NaBF_4$ 68 32	1,492	0,632	3,52
NaCl - $Na_2B_4O_7$ 64 36	1,634	30,0	1,93
CaF_2 - TiO_2 95 5	3,318	2,75	3,95

*concentraţiile în sistemele binare corespund celor cu care intră în compoziţia electrolitului.

interacţiei cu topiturile solvent, se formează ioni complecşi conţinînd oxigenul, care asigură în continuare buna conductivitate electrică a topiturilor conţinînd aceşti oxizi [20], în mod similar cu solubilizarea Al_2O_3 în electrolitul băilor de electroliză din electrometalurgia aluminiului [21].

In ceea ce priveşte $Na_2B_4O_7$, acesta se caracterizează printr-o conductivitate electrică comparativ mai scăzută, ceea ce după cum se vede în tabelul 2, afectează în mod negativ asupra conductivităţii topiturilor al cărui component este. In plus, prezintă şi o viscozitate neobişnuit de mare datorită structurii sale polimerice formată prin lanţuri polianionice [22]. Aceste lanţuri se pot rupe cu creşterea temperaturii, ceea ce duce la o fluidizare a topiturilor de $Na_2B_4O_7$, dar mult mai eficientă este în acest caz prezenţa unor adaosuri fluidificatoare. Un astfel de rol revine Na_2CO_3, care s-a adăugat în electrolitul conţinînd acest component (tabelul 1).

In baza datelor din tabelul 2 se poate, deci, prelimina un chimism al băilor de electroliză mult mai complicat în cazul compuşilor electroactivi de tipul combinaţiilor oxigenate, iar în cazul special al $Na_2B_4O_7$ s-ar impune un control destul de strict al concentraţiei sale în electrolit, astfel încît randamentul procesului de electrosinteză să nu fie afectat.

In acord cu cele arătate, rezultatele experimentale obţinute în acest studiu, privind electrosinteza TiB_2 în diferite clase de electroliţi, relevă o evoluţie specifică pentru fiecare caz aşa cum se ilustrează în tabelul 3, care sumarizează datele privind randamentul de curent, η, şi puritatea diborurii de titan, în condiţii diferite de operare a electrosintezei, cum sînt densitatea de curent şi concentraţia speciilor electrochimic active.

Tabelul 3

PARAMETRII ELECTROSINTEZEI TiB_2 IN DIFERIŢI ELECTROLIŢI

Electrolit	t, °C	i, a. cm^{-2}	B/Ti	η, g. Ah	impurităţi, %
$CaO + CaF_2 + TiO_2 + B_2O_3$	1100	0,5 - 1	4	0,1	Ca > 1
			> 4	0,02	Ti > 1
$NaCl + KCl + NaF + TiCl_3 + KBF_4$	750	0,4	7	0,22	Ni, Cr, Al = 10^{-1}-10^{-3}
		0,7	7	0,12	Si ≅ 1
		1	4	0,02	
$NaCl + KCl + K_2TiF_6 + KBF_4$	900	2	8	0,14	Ni, Cr, Al, Fe 10^{-3}
		2	5	0,08	Si ≅ 1
$NaCl + Na_2CO_3 + Na_3AlF_6 + TiO_2 + Na_2B_4O_7$	1000	1,5-2,5	12-20	0,17-0,21	Fe, Si, Cr, Mn, Ni, Cu, Mg = 10^{-3}-10^{-4}
			8	8	

Din aceste date, ca o primă remarcă se impune evidenţierea faptului că raportul atomic B/Ti, care defineşte în fapt concentraţia celor două specii electroactive conţinînd titanul şi borul, joacă un rol decisiv asupra randamentului electrosintezei TiB_2 şi al purităţii sale. Studiile de difracţie cu raze X au dovedit că în fiecare din cei patru electroliţi studiaţi, se obţine TiB_2 numai dacă raportul atomic Ti/B se menţine între anumite limite, sub care se produc şi alte boruri ale titanului (mai ales TiB_2).

In electrolitul oxifluorurat $CaO + CaF_2 \div TiO_2 + B_2O_3$, optim, din punctul de vedere al randamentului de curent, este raportat atomic B/Ti = 4, sub această valoare η scade cu un ordin de mărime. De regulă acest electrolit, η are valori scăzute, iar impurificarea cu Ca şi Ti, este, după cum se vede în ultima coloană a tabelului 3, foarte mare, ceea ce sugerează că electrosinteza s-ar putea realiza în condiţii corespunzătoare din acest punct de vedere numai dacă s-ar utiliza o membrană de separare a spaţiilor anodice şi catodice. Acest fapt presupune însă dificultăţi tehnologice deosebite, dată fiind corozivitatea mediului şi temperatura ridicată de lucru, astfel că utilizarea în practică a acestui electrolit este foarte dezavantajoasă.

In solvenţii clorofluoruraţi şi cloruraţi există de asemenea o dependenţă marcantă a parametrului η de raportul atomic B/Ti, dar la valori bine controlate se poate ajunge la un randament foarte bun, 0,22 g.A.h (faţă de valoarea teoretică de 0,26g.A.h), cum este cazul cu electrolitul 2 din tabelul 3.

Din păcate în acest electrolit densitatea de curent influenţează puternic asupra randamentului de curent. Este foarte probabil că, odată cu creşterea curentului, se ating valori ale tensiunii, care favorizează procesul de disproporţionare:

$$2Ti^{3+} \rightleftharpoons 3Ti^{2+}$$

ceea ce influenţează negativ asupra procesului catodic de electroreducere simultană a ionilor B^{3+} şi Ti^{3+}. După cum rezultă din tabelul 3, în ambii electroliţi, la care se face referinţă, atît $NaCl + KCl + NaF + TiCl_3 + KBF_4$ cît şi $NaCl + KCl + K_2TiF_6 + KBF_4$, se remarcă o puritate relativ bună a TiB_2.

Cele mai bune rezultate se obţin în electrolitul oxifluoroclorurat, (ultimul din tabelul 3), care asigură randamente ridicate şi constante pe un domeniu larg de variaţie a raportului atomic B/Ti şi a densităţii de curent. Comparativ cu celelalte cazuri studiate se obţin valorile cele mai convenabile pentru productivitatea procesului electrochimic. Dacă se ţine cont că acest electrolit nu implică menţinerea unei atmosfere controlate de lucru, experimentarea efectuîndu-se în atmosferă liberă, (tabelul1) şi că toţi componenţii săi sînt compuşi uşor accesibili, rezultă că el este foarte indicat pentru aplicare la scară înaltă. De asemenea puritatea produsului obţinut în aceste condiţii este foarte mare (≥ 99%). Din acest punct de vedere o menţiune specială se impune în ceea ce priveşte impurificarea cu Na şi Al. După cum se vede în tabelul 4, dacă spălarea depozitului catodic în vederea recuperării pulberii de tip TiB_2 nu este corespunzătoare, ca urmare a solubilităţii reduse a criolitei, impurificarea cu Na şi Al ar putea depăşi limitele admise.

Tabelul 4

INFLUENŢA CONDIŢIILOR DE SPĂLARE ASUPRA PURITĂŢII PULBERILOR DE TiB_2 OBŢINUTE IN ELECTROLITUL $NaCl + Na_2CO_3 + Na_3AlF_6 + TiO_2 + Na_2B_4O_7$

Nr. spălări	%	
	Na	Al
1	0,76	0,56
2	0,50	0,13
3	-	0,10
4	0,05	0,08

Tabelul 5

GRANULOMETRIA PULBERILOR DE TiB_2 IN FUNCŢIE DE DENSITATEA DE CURENT

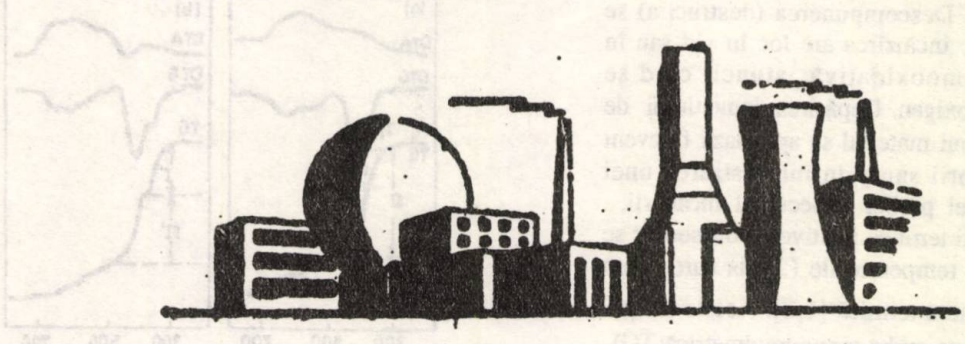
Dimensiuni mm / i, A.cm^{-2}	0,8-0,6	0,6-0,4	0,4-0,2	0,2-0,1	0,08
	conţinut, %				
0,5	-	-	30	40	30
1,5	-	10	40	35	15
2,5	5	35	30	25	5

Datorită facilităţilor experimentale pe care le prezintă electrosinteza în electrolitul Na Cl +Na_2CO_3+ +Na_3AlF_6+ + TiO_2 + $Na_2B_2O_7$, s-a propus un studiu asupra influenţei densităţii de curent, asupra granulometriei pulberilor de TiB_2. Experimentarea prezintă interes în vederea obţinerii pulberilor de granulometrie controlată convenabilă prelucrării lor ulterioare prin metalurgia pulberilor. Rezultatele studiului întreprins sînt redate în tabelul 5. Ele demonstrează fără nici un dubiu că, dacă se menţine constantă compoziţia electrolitului şi se variază corespunzător densitatea de curent, se pot obţine fracţiunile granulometrice indicate pentru scopul urmărit.

În concluzie, prezentul studiu comparativ a evidenţiat posibilitatea de obţinere prin electrosinteză a TiB_2 de puritate avansată ≥ 99% în diferite clase de electroliţi topiţi şi a permis să se stabilească acei parametri de care depinde direct acest proces electrochimic. De asemenea s-a stabilit că electrolitul NaCl + Na_2CO_3 + Na_3AlF_6 + +TiO_2 + $Na_2B_4O_7$ este deosebit de avantajos pentru aplicarea în practică industrială.

Bibliografie

1. STULL, D.R. şi PROPHET, H. (Eds.), JANAF Thermochemical Tabels, 2nd Edn., NDRDS-NBS, 1970
2. BILLEHAUG, K. şi OYE, H.A., Aluminium, 56, 1980, p.642
3. DORWARD, R.C., J.Am.Ceram.Soc., 65, C-6, 1982
4. COOK, A.V. şi BUCHTA, W.M., Light Met., 1987, p. 545
5. BACKER, A.J. şi BLANKS, J.H., Thin Solid Films, 119, 1984, p.241
6. MAZZA, B., SERRAVALLE, C., FUMAGALLI, C. şi BRUNELLA, F., J.Electrochem.Soc., 134, 1987, p.1187
7. BOGACZ, A., LOS, P., SZKLARSKI, W. şi JOSIAK, J., Rudy Metale, 28, 1983, p.134
8. KIRK, J.A., FLINN, D.R. şi LYNCH, M.J., Wear, 72, 1981, p.315
9. KELLNER, J.D., Brevet S.U.A., nr. 3880729, 1975
10. COOK, N.C., Brevet Anglia, nr.989807, 1962
11. GIES, H., Brevet Germania, nr. 2214633, 1972
12. MAKYTA, M., MATIASOVSKY, K. şi TARANENKO, V.I., Electrochim.Acta, 34, 1989, p.961
13. TARANENKO, V.I., ZARUTSKII, I.V., SHAPAVAL, V.I., MAKYTA, K. şi MATIASOVSKY, K., Electrochim.Acta, 37, 1992, p.263
14. WENDT, H., REUHL, K. şi SCHWARZ, V., J.Appl.Electrochem., 22, 1992, p.164
15. BRIGHT, N.F.H. şi WURN, J.G., Can.J.Chem., 36, 1958, p.619
16. De LEPINAY, J., BOUTEILLON, J., TRAORE, S., RENAUD, D. şi BARBIER, M.J., J.Appl.Electrochem., 17 1987, p.294
17. SEQUEIRA, C.A.C., J.Electroanal.Chem., 239, 1988, p.203
18. xxx Stas - Pulberi metalice, Determinarea granulometriei, nr.8431, Ed.Tehnică, Bucureşti, 1979
19. JANZ, G.J., NSRDS - J.Phys.Chem.Ref.Data, 17, 1988
20. DELIMARSKY Yu. K. şi NAZARENKO, G.D., Zh.Neorg. Khim., 2, 1957, p.892
21. GROJTHEIM, K., KROHN, C., MALINOVSKY, M., MATIASOVSKY, M. şi THONSTAD, J., Aluminium Electrolysis, Aluminium-Verlag, Dusseldorf, 1982
22. TARASOV, V.V.; J.Am.Chem.Soc., 80, 1958, p.552



DUMITRU FĂTU
EUGEN SEGAL

Criterii pentru aprecierea stabilităţii termice a solidelor

C.Z. : 54-16/541.11

Two criteria to appreciate the thermal stability of solids have been proposed, namely the index of kinetic thermal stability defined by the reciprocal value of the rate constant of the degradation at the initial temperature of degradation and the corrected decomposition temperature which takes into account the initial temperature of degradation as well as its temperature range of occurence.
The criteria have been applied in order to characterize the thermal stabilities of bakelite polyethylene, polyamide, polycarbonate, the ABS copolymer (acrylonitrile - butadiene - styrene), and insulation rubber.

Proprietăţile oricărui material se menţin neschimbate numai într-un anumit domeniu de temperatură, ceea ce limitează domeniul de utilizare a acestuia. În consecinţă studiul comportării materialelor în decursul încălzirii prezintă interes pentru determinarea domeniului de temperatură, în care aceste materiale pot fi stocate, prelucrate şi exploatate.

Criterii de stabilitate termică

În scopul caracterizării capacităţii unui solid sau unui compus macromolecular de a-şi menţine proprietăţile neschimbate în decursul încălzirii se utilizează termenii de stabilitate termică, termostabilitate sau termorezistenţă destructivă. Descompunerea (destrucţia) se numeşte termică dacă, încălzirea are loc în vid sau în mediu inert, sau termooxidativă, atunci cînd se lucrează în aer sau în oxigen. Depăşirea domeniului de stabilitate termică a unui material se apreciază frecvent prin schimbarea culorii sau prin înregistrarea unei scăderi sensibile a masei probei în decursul încălzirii.

Aprecierea stabilităţii termice relative a polimerilor se poate face comparînd temperaturile (T_i) la care încep reacţiile de descompunere termică [1,2]. Aceste temperaturi se pot citi direct pe curba termogravimetrică(TG), pe cea termogravimetrică derivată (DTG), sau pe curba de analiză termică diferenţiată (DTA). Evident, aceste curbe trebuie să fie înregistrate în condiţii identice (standard), utilizînd acelaşi aparat, deoarece rezultatele obţinute depind de parametrii operaţionali (viteza de încălzire, atmosfera din cuptor şi sensibilitatea termobalanţei).

În locul temperaturii T_i, pentru care se înregistrează o primă scădere perceptibilă a liniei de bază, se poate utiliza temperatura T'_i, care se determină grafic cu mai multă precizie, deoarece corespunde intersecţiei liniei de bază a curbei TG cu tangenta punctului de inflexiune (fig.1)

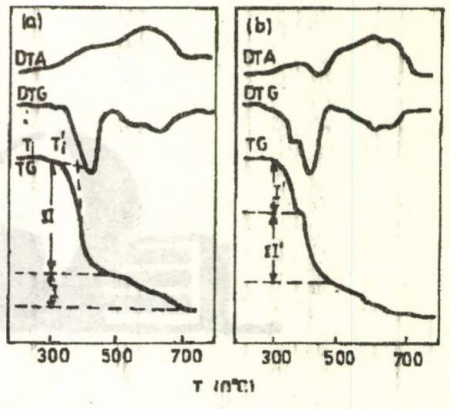


Fig.1. Derivatogramele probei de policarbonat trasate la vitezele de încălzire *a*) β = 10 K/min; *b*) β = 5 K/min

Conf.dr.DUMITRU FĂTU şi prof.dr.doc.EUGEN SEGAL, Universitatea Bucureşti. Facultatea de Chimie.

a. Indicele de temperatură T_c

Pentru a se preciza domeniul de temperatură, în care are loc un proces de descompunere, este uitl să se indice nu numai temperatura inițială, ci și temperatura T_m corespunzătoare vitezei maxime de descompunere, precum și temperatura finală T_f. Aceste temperaturi caracteristice sînt indicate pe curba termogravimetrică din figura 2 care indică variația masei W în funcție de temperatura T pentru o etapă unică de descompunere termică.

Din aceste motive s-a definit un indice de temperatură corectat [3] (T_c), care ține seama de temperatura inițială și de intervalul de temperatură T_f - T_i, în care are loc descompunerea.

Prin definiție:

$$T_c = T_i + (T_f - T_i)\,\frac{A_i}{A_t} \qquad (1)$$

Cu A_i și A_t s-au notat ariile delimitate de contururile ABCDA și ABCEA. Conform rezultatelor experimentale curba TG se deplasează către domeniul temperaturilor mai ridicate, dacă se mărește valoare vitezei de încălzire a probei. Întrucît T_f crește mai repede decît T_i, intervalul T_f -T_i crește de asemenea.

În aceleași condiții A_i scade, ceea ce face ca în relația (1), creșterea temperaturii (T_f -T_i) să fie compensată parțial prin micșorarea raportului A_i/A_t. Datorită acestei corecții indicele de temperatură T_c este mai puțin sensibil la modificarea vitezei de încălzire.

Întrucît $A_i/A_t < 1$ rezultă că $T_i < T_c < T_f$

În vederea definirii ariilor A_i și A_t s-a utilizat intervalul 25-900^{0}C propus de Doyle [4], deoarece între aceste limite se descompun toți polimerii organici.

Se observă că valoarea parametrului T_c nu se modifică, dacă în proba de analizat se introduce un ingredient nevolatil, deoarece în relația de definiție (1) nu s-a luat în considerare aria ECFGE, care este proporțională cu masa reziduului solid.

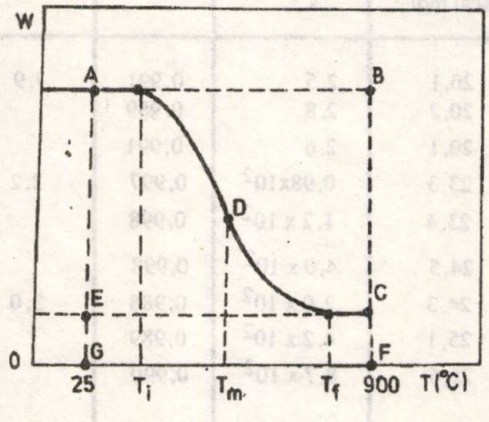


Fig.2. Temperaturile caracteristice ale curbei TG

b. Indicele termostabilității cinetice I_k

O caracterizare completă a procesului de degradare termică implică de asemenea cunoașterea vitezei de desfășurare a acestuia la temperatura T_i. Întrucît determinarea pantei curbei TG în punctul inițial prezintă dificultăți, s-a recomandat utilizarea porțiunii inițiale a curbei TG pentru evaluarea factorului peexponențial A, energiei de activare E și a constantei de viteză k. Întrucît constanta de viteză constituie o măsură a vitezei de degradare termică s-a propus [5] utilizarea valorii reciproce a acesteia, pentru a se defini indicele cinetic I_k al stabilității termice după cum urmează:

$$I_k = \frac{1}{k(T_i)} = \frac{e^{E/RT_i}}{A} \qquad (2)$$

unde A, E și R reprezintă factorul preexponențial, energia de activare, respectiv constanta gazelor perfecte.

Semificația fizică a indicelui rezultă din ecuația de definiție (2) și din expresia generală simplificată a vitezei de reacție:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k\,(1-\alpha)^n \qquad (3)$$

în care α reprezintă gradul de conversie, iar n exponentul funcției de conversie (ordinul aparent de reacție).

Prin combinarea ultimelor două relații se obține:

$$I_k = \frac{dt}{d\alpha}\,(1-\alpha)^n$$

În condițiile de lucru precizate ($T \longrightarrow T_i$; $\alpha << 1$) ecuația precedentă se poate transcrie sub forma simplificată:

$$I_k = \frac{\Delta t}{\Delta \alpha}$$

Întrucît pentru $\Delta\alpha = 1$, $I_k = \Delta t$, rezultă că indicele termostabilității cinetice reprezintă timpul virtual necesar pentru descompunerea integrală a probei, dacă reacția ar decurge la temperatura T_i cu constanta de viteză k (T_i).

În stadiul proceselor de degradare este necesar să se indice și parametrii A și E pentru a putea observa dacă apare fenomenul de compensare.

Partea experimentală

Diferitele criterii de stabilitate termică au fost aplicate pentru a se caracteriza descompunerea termică a unor compuși macromoleculari utilizați ca izolatori în industria electrotehnică. Probele pulverulente au

fost furnizate de ICPE.

Curbele de analiză termică au fost înregistrate cu ajutorul unei derivatograf Q 1500 MOM Budapest tip Paulik-Paulik-Erdey în atmosferă statică de aer cu viteze de încălzire cuprinse între 2,5 şi 10 K/min.

Măsurătorile de difracţie cu radiaţie X au fost efectuate cu un difractometru Philips PW-1140.

Rezultate şi discuţii

a.Influenţa vitezei de încălzire

Descompunerea termică a compuşilor macromoleculari investigaţi reprezină un proces complex constînd din mai multe etape.Forma curbelor de analiză termică este influenţată de viteza de încălzire. Pentru ilustrare se prezintă în figura 1 derivatogramele corespunzătoare descompunerii termice a două probe de policarbonat cu masa m = 65 mg în condiţiile utilizării vitezelor cu încălzire β_a = 1K/min, respectiv β_b = 5K/min.

La viteza de 10 K/min curba de descompunere prezintă două etape situate în domeniile de temperatură de 330 - 510^{0}C, respectiv 510 - 620^{0}C. Mişcarea vitezei de încălzire la 5K/min are ca efect micşorarea temperaturii iniţiale la valoarea T_i = 325^{0}C şi scindarea primei etape în două porţiuni: 1'(325-420^{0}C) şi 1"(420-465^{0}C).

Pentru caracterizarea stabilităţii termice în măsurătorile curente din industrie este convenabilă utilizarea unei viteze de încălzire de la 10^{0}K/min, deoarece în astfel de condiţii analiza nu durează prea mult. Evident pentru studii cinetice detaliate se impune utilizarea unor viteze de încălzire mai mici [6].

După cum s-a menţionat temperaturile caracteristice T_i, T_m şi T_f nu sînt afectate în aceeaşi măsură de modificarea vitezei de încălzire. În domeniul vitezelor de încălzire $2,5 \leq \beta \leq 10$ K/min se poate considera că temperaturile caracteristice variază liniar cu viteza de încălzire conform relaţiei:

$$T_i = a_i + m_i\beta$$

unde a_i şi m_i reprezintă ordonata la origine şi panta dreptei corespunzătoare.

Ca o măsură a sensibilităţii temperaturii iniţiale la modificarea vitezei de încălzire se poate utiliza valoarea

$$b_i = \frac{\Delta T_i}{\Delta\beta}$$ pantei

În cazul descompunerii copolimerului ABS se obţin valorile:

$b_i = 1,6$, $b_m = 2,4$, $b_f = 4$ min.

Aşadar la creşterea vitezei de încălzire cu 10^{0}C/min T_i, T_m şi T_f prezintă de asemenea o creştere cu 16,24 respectiv 40 K.

Indicele de temperatură corectat prezintă următoarele valori în funcţie de β.

T_c ^{0}C	324	328	329
β, K/min	2,5	5	10

Se observă că variaţia acestuia nu este liniară, iar în intervalul $5 \leq \beta \leq 10$ este mai puţin afectat de modificarea vitezei de încălzire. Pentru intervalul 2,5-5 K/min se obţine o pantă $b_c = \Delta T_c/\Delta\beta = 1,6$ min. Determinările referitoare la ceilalţi polimeri studiaţi arată că în general $b_i < b_m < b_f$, iar $b_i \approx b_c$.

Rezultă că parametrii T_i şi T_c sînt mai puţin sensibili la modificarea vitezei de încălzire.

Viteza de încălzire influenţează, în cazul proceselor complexe, valorile energiei de activare şi cele ale factorilor preexponenţiali.

În tabelul 1 se prezintă criteriile de stabilitate şi parametrii cinetici ai copolimerului ABS pentru trei valori ale energiei de încălzire.

Tabelul 1

CRITERII DE STABILITATE ŞI PARAMETRII CINETICI NEIZOTERMI AI DEGRADĂRII COMPUSULUI ABS

β, K min^{-1}	T_i, ^{0}C	T_m, ^{0}C	T_f ^{0}C	Metoda		E, kcal mol^{-1}	$A \times 10^{-3}$, s^{-1}	γ	$I_k \cdot 10^{-4}$
Etapa I									
2,5	250	340	400	C-R	0	20,1	2,5	0,991	7,9
				C-R$_m$	0,1	20,2	2,8	0,989	
				F-W	0	20,1	2,6	0,991	
5	260	350	428	C-R	0	23,3	0,98x10^2	0,997	2,2
				C-R$_m$	0	23,4	1,2 x 10^2	0,998	
				F-W	0	24,5	4,0 x 10^2	0,998	
10	262	358	445	C-R	0	24,3	2,0 x 10^2	0,988	3,0
				C-R	0	25,1	4,2 x 10^2	0,989	
				F-W	0	25,6	8,7 x 10^2	0,990	
Etapa II									
10	500	590	683	C-R	2	43,0	4,9 x 10^5	0,996	1,6
				C-R$_m$	2	43,3	9,8 x 10^5	0,995	
				F-W	2	43,0	9,2 x 10^5	0,997	

Factorul peexponenţial şi constanta de viteză se exprimă în s^{-1}, deoarece ecuaţiile cinetice s-au exprimat în funcţie de gradul de conversie.

Descompunere termică a copolimerului ABS este precedată de topire, al cărui efect endoterm apare pe curba DTA în intervalul 70 - 100^{0}C.

La viteza de încălzire $\beta = 2,5$ K min^{-1} se pot distinge două etape de descompunere. Prima etapă se desfăşoară între 260 şi 450^{0}C şi corespunde unei scăderi a masei cu 27,5% ca urmare a eliminării compuşilor volatili uşori. A doua etapă duce la o diminuare a masei cu 5-6% ca urmare a ruperii legăturilor mai puternice din produsul reticulat rezultat din prima etapă.Parametrii cinetici au fost evaluaţi prin metodele Coats-Redfern [7] variantă modificată [8] şi Flynn-Wall [9], utilizînd un program în limbaj BASIC [10]. Pentru fiecare procedeu de calcul se indică coeficientul (r) de corelaţie liniară.

Valoarea nulă a ordinului de reacţie n se poate explica prin faptul că procesul determinant de viteză îl constituie difuziunea componentelor volatile prin produşii solizi. Etapa a doua n=2 este controlată de procesele chimice de degradare.

Parametrii cinetici calculaţi prin cele trei metode pentru aceeaşi viteză de încălzire sînt în concordanţă foarte bună.

Odată cu mărirea vitezei de încălzire se constată o tendinţă de creştere a energiei de activare, deoarece descompunerea termică este un proces complex alcătuit din mai multe etape, avînd energii de activare diferite. La viteze mici de încălzire, proba este menţinută un timp mai îndelungat la temperaturi mai scăzute, la care se desfăşoară cu viteză apreciabilă numai procesele cu energie de activare scăzută.

În condiţiile unei viteze de încălzire mari proba atinge temperaturi ridicate, la care încep să se desfăşoare procesele cu energie de activare ridicată, înainte ca cele avînd energii de activare mai scăzute să înceteze. Ca urmare se înregistrează o suprapunere a proceselor şi o creştere a energiei de activare aparentă.

Pentru aceeaşi viteză de încălzire (β = 10 K/min) energia de activare a ultimei etape este mult mai mare decît cea a procesului anterior, deoarece etapa finală constă în descompunerea unui produs cu grad ridicat de reticulare. Cu toate acestea stabilitatea cinetică I_k a etapei II este mai scăzută, deoarece creşterea energiei de activare este însoţită de o creştere importantă a factorului preexponenţial.

b. Influenţa tratamentelor termice

Încălzirea probelor de poliamidă în aer la temperaturi de 140^{0}C timp de 125 h are ca efect o scădere a energiei de activare, deoarece apar peroxizi, care iniţiază degradarea oxidativă în lanţ.

Prelungirea tratamentului termic duce ulterior la creşterea energiei aparente de activare, datorită proceselor de reticulare şi restructurare.

Variaţia energiilor de activare, pentru cele două etape de degradare cu durata tratamentului de îmbătrînire, este reprezentată în figura 3.

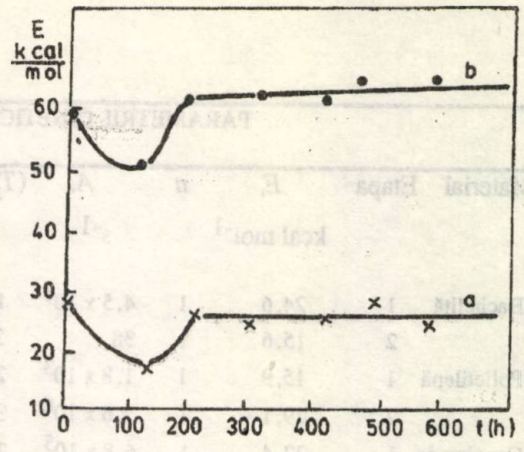


Fig.3.Dependenţa energiei de activare de durata tratamentului termic : *a* - etapa I ; *b* - etapa II

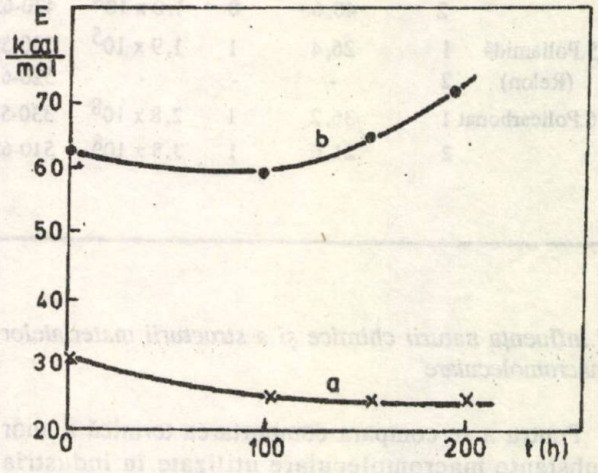


Fig.4. Dependenţa energiei de activare de timpul de iradiere : *a* - etapa I ; *b*- etapa II

Parametrii T_i, T_m, T_f şi T_c şi I_k sînt mai puţin sensibili la tratamentele termice, decît energia de activare.

Sensibilitatea redusă a parametrului I_k se explică prin faptul că parametrul E şi A variază în acelaşi sens, ceea ce duce la un efect de compensare parţială.

c. Influenţa iradierii

Iradierea probelor de poliamidă nylon cu radiaţie γ la o doză debit de 0,12 Mrad/h duce de asemenea la modificarea energiei de activare a celor două etape. Energia de activare a primei etape scade în funcţie de timpul de iradiere (fig.4) deoarece radiaţia generează centri de reacţie, care favorizează iniţierea acestei etape.

În cazul primei etape de descompunere, după o uşoară scădere a energiei de activare (fig.4*b*), se constată o creştere a acesteia pentru valori ale timpului de iradiere mai mari de 100 h. Cauza creşterii energiei de activare o poate constitui faptul că iradierea îndelungată a probei duce la o reticulare parţială.

Parametrul T_c se modifică la iradiere, variind de la valoarea T_c = 438^{0}C pentru proba neiradiată la valoarea T_c = 445^{0}C după iradiere timp de 200 h cu doza debit de 0,12 M rad.

Tabelul 2

PARAMETRII CINETICI AI ETAPELOR DE DESCOMPUNERE

Material	Etapa	E, kcal mol^{-1}	n	A, s^{-1}	$(T_i - T_f)$ K	$k(T_i)$, s^{-1}	I_k	log I_k	r	Efectul termic
1. Bachelită	1	24,6	1	$4,5 \times 10^6$	160-380	$2,1 \times 10^{-6}$	$5,5 \times 10^5$	5,7	0,999	exo
	2	15,6	1	38	380-610	$2,4 \times 10^{-4}$	$4,1 \times 10^3$	3,6	0,990	exo
2. Polietilenă	1	15,9	1	$1,8 \times 10^3$	230-380	$2,5 \times 10^{-4}$	$4,0 \times 10^3$	3,6	0,992	exo
	2	29,1	1	$2,6 \times 10^6$	380-550	$5,5 \times 10^{-4}$	$1,8 \times 10^3$	3,2	0,994	exo
3. Cauciuc de	1	22,4	1	$6,8 \times 10^5$	230-380	$1,5 \times 10^{-4}$	$6,9 \times 10^3$	3,8	0,990	exo
izolaţie	2	36,6	1	$5,7 \times 10^8$	380x470	$3,8 \times 10^{-4}$	$2,6 \times 10^3$	3,4	0,994	exo
4.ABS	1	20,0	1	$2,5 \times 10^3$	250x470	$1,3 \times 10^{-5}$	$7,9 \times 10^4$	4,9	0,988	exo
	2	40,6	0	$1,0 \times 10^8$	470-630	$1,4 \times 10^{-4}$	$7,2 \times 10^3$	3,9	0,950	exo
5.Poliamidă	1	26,4	1	$1,9 \times 10^5$	290-520	$1,2 \times 10^{-5}$	$8,2 \times 10^4$	4,1	0,985	endo
(Relon)	2	-	-	-	520-610	-	-	-	-	exo
6.Policarbonat	1	36,2	1	$2,8 \times 10^8$	330-510	$4,6 \times 10^{-5}$	$3,8 \times 10^{-4}$	4,6	0,992	exo
	2	21,6	1	$3,8 \times 10^8$	510-620	$3,9 \times 10^{-3}$	$2,5 \times 10^2$	2,5	0,969	exo

d.Influenţa naturii chimice şi a structurii materialelor macromoleculare

Pentru a se compara comportarea termică a unor substanţe macromoleculare utilizate în industria electrotehnică, în tabelul 2 se indică parametrii cinetici ai procesului de descompunere termică evaluaţi prin metoda Coats-Redfern, intervalul de temperatură în care se desfăşoară procesul, constanta de viteză, indicele de stabilitate, logaritmul acestuia, coeficientul de corelare al regresiei liniare r, şi tipul efectului termic (exoterm, endoterm). Date fiind valorile mari ale parametrilor I_k, pentru comparatie este convenabil să se ia în considerare forma logaritmică.

Examinarea tabelului 2 arată că degradarea acestor compuşi macromoleculari decurge în două etape. Etapa iniţială (1), care se desfăşoară la temperaturi scăzute este caracterizată prin energii de activare mai scăzute şi corespunde ruperii unor legături chimice mai slabe, conducînd la eliminarea unor molecule mici în faza gazoasă. Etapa finală (2) situată la temperaturi ridicate se caracterizează prin valori mai mari ale energiei de activare şi corespunde ruperii legăturilor mai puternice din produsul parţial reticulat în etapa anterioară. Se înregistrează două excepţii: bachelita şi policarbonatul pentru care $E_2 < E_1$.

Este probabil că această inversiune se datorează unor compuşi peroxidici generaţi în prima etapă, care acţionează ca iniţiatori ai procesului de oxidare în etapa a doua.

Valorile $n = 1$ arată că viteza de descompunere este proporţională cu fracţiunea de polimer nedegradată. Viteza ultimei etape de descompunere a copolimerului ABS, pentru care n=0, este independentă de masa materialului nedegradat, procesul fiind controlat de transferul de masă.

Stabilitatea termică cea mai scăzută (T_i =160^{0}C) o prezintă bachelita, iar cea mai ridicată policarbonatul (T_i =330^{0}C). Pe de altă parte pentru policarbonat log I_k=4,6, iar pentru bachelită log I_k=5,7.

Aşadar policarbonatul prezintă o stabilitate cinetică mai scăzută decît bachelita. Aceasta arată că policarbonatul începe să se descompună la o temperatură mai ridicată decît bachelita, dar odată iniţiată descompunerea acestuia decurge cu viteză mai mare decît în cazul bachelitei.

Evident, dintre două materiale cu aceeaşi valoare a temperaturii la începerea descompunerii (T_i) cel mai rezistent la acţiunea căldurii este materialul avînd indicele I_k mai ridicat. Un exemplu de astfel de materiale îl constituie polietilena şi cauciucul de izolaţie. Ultimul material este din punct de vedere cinetic mai stabil (log I_k=3,8), decît polietilena (log I_k=3,6).

Stabilitatea termică mai scăzută a bachelitei şi poliamidei se datorează prezenţei legăturilor polare şi a urmelor de apă din probă.

Eliminarea apei la temperaturi scăzute (pînă la 160^{0}C) duce la o structură mai dezordonată, uşor degradabilă.

Curbele TG ale etapei 2 de descompunere a poliamidei prezintă neregularităţi, astfel încît nu pot fi utilizate pentru evaluarea parametrilor cinetici.

Descompunerea termică a cauciucului de izolaţie este precedată de o etapă exotermă la 227^{0}C. Efectul termic evaluat din aria vîrfului ATD duce la valoarea Q=125 cal/g. Căldura furnizată de efectul exoterm poate determina iniţierea procesului de degradare.

Tabelul 2

PARAMETRII CINETICI AI ETAPELOR DE DESCOMPUNERE

Material	Etapa	E, kcal mol^{-1}	n	A, s^{-1}	$(T_i - T_f)$ K	$k(T_i)$, s^{-1}	I_k	log I_k	r	Efectul termic
1. Bachelită	1	24,6	1	$4,5 \times 10^6$	160-380	$2,1 \times 10^{-6}$	$5,5 \times 10^5$	5,7	0,999	exo
	2	15,6	1	38	380-610	$2,4 \times 10^{-4}$	$4,1 \times 10^3$	3,6	0,990	exo
2. Polietilenă	1	15,9	1	$1,8 \times 10^3$	230-380	$2,5 \times 10^{-4}$	$4,0 \times 10^3$	3,6	0,992	exo
	2	29,1	1	$2,6 \times 10^6$	380-550	$5,5 \times 10^{-4}$	$1,8 \times 10^3$	3,2	0,994	exo
3. Cauciuc de	1	22,4	1	$6,8 \times 10^5$	230-380	$1,5 \times 10^{-4}$	$6,9 \times 10^3$	3,8	0,990	exo
izolaţie	2	36,6	1	$5,7 \times 10^8$	380x470	$3,8 \times 10^{-4}$	$2,6 \times 10^3$	3,4	0,994	exo
4.ABS	1	20,0	1	$2,5 \times 10^3$	250x470	$1,3 \times 10^{-5}$	$7,9 \times 10^4$	4,9	0,988	exo
	2	40,6	0	$1,0 \times 10^8$	470-630	$1,4 \times 10^{-4}$	$7,2 \times 10^3$	3,9	0,950	exo
5.Poliamidă	1	26,4	1	$1,9 \times 10^5$	290-520	$1,2 \times 10^{-5}$	$8,2 \times 10^4$	4,1	0,985	endo
(Relon)	2	-	-	-	520-610	-	-	-	-	exo
6.Policarbonat	1	36,2	1	$2,8 \times 10^8$	330-510	$4,6 \times 10^{-5}$	$3,8 \times 10^{-4}$	4,6	0,992	exo
	2	21,6	1	$3,8 \times 10^8$	510-620	$3,9 \times 10^{-3}$	$2,5 \times 10^2$	2,5	0,969	exo

d.Influenţa naturii chimice şi a structurii materialelor macromoleculare

Pentru a se compara comportarea termică a unor substanţe macromoleculare utilizate în industria electrotehnică, în tabelul 2 se indică parametrii cinetici ai procesului de descompunere termică evaluaţi prin metoda Coats-Redfern, intervalul de temperatură în care se desfăşoară procesul, constanta de viteză, indicele de stabilitate, logaritmul acestuia, coeficientul de corelare al regresiei liniare r, şi tipul efectului termic (exoterm, endoterm). Date fiind valorile mari ale parametrilor I_k, pentru comparatie este convenabil să se ia în considerare forma logaritmică.

Examinarea tabelului 2 arată că degradarea acestor compuşi macromoleculari decurge în două etape. Etapa iniţială (1), care se desfăşoară la temperaturi scăzute este caracterizată prin energii de activare mai scăzute şi corespunde ruperii unor legături chimice mai slabe, conducînd la eliminarea unor molecule mici în faza gazoasă. Etapa finală (2) situată la temperaturi ridicate se caracterizează prin valori mai mari ale energiei de activare şi corespunde ruperii legăturilor mai puternice din produsul parţial reticulat în etapa anterioară. Se înregistrează două excepţii: bachelita şi policarbonatul pentru care $E_2 < E_1$.

Este probabil că această inversiune se datorează unor compuşi peroxidici generaţi în prima etapă, care acţionează ca iniţiatori ai procesului de oxidare în etapa a doua.

Valorile $n = 1$ arată că viteza de descompunere este proporţională cu fracţiunea de polimer nedegradată. Viteza ultimei etape de descompunere a copolimerului ABS, pentru care n=0, este independentă de masa materialului nedegradat, procesul fiind controlat de transferul de masă.

Stabilitatea termică cea mai scăzută (T_i =160^{0}C) o prezintă bachelita, iar cea mai ridicată policarbonatul (T_i =330^{0}C). Pe de altă parte pentru policarbonat log I_k=4,6, iar pentru bachelită log I_k=5,7.

Aşadar policarbonatul prezintă o stabilitate cinetică mai scăzută decît bachelita. Aceasta arată că policarbonatul începe să se descompună la o temperatură mai ridicată decît bachelita, dar odată iniţiată descompunerea acestuia decurge cu viteză mai mare decît în cazul bachelitei.

Evident, dintre două materiale cu aceeaşi valoare a temperaturii la începerea descompunerii (T_i) cel mai rezistent la acţiunea căldurii este materialul avînd indicele I_k mai ridicat. Un exemplu de astfel de materiale îl constituie polietilena şi cauciucul de izolaţie. Ultimul material este din punct de vedere cinetic mai stabil (log I_k=3,8), decît polietilena (log I_k=3,6).

Stabilitatea termică mai scăzută a bachelitei şi poliamidei se datorează prezenţei legăturilor polare şi a urmelor de apă din probă.

Eliminarea apei la temperaturi scăzute (pînă la 160^{0}C) duce la o structură mai dezordonată, uşor degradabilă.

Curbele TG ale etapei 2 de descompunere a poliamidei prezintă neregularităţi, astfel încît nu pot fi utilizate pentru evaluarea parametrilor cinetici.

Descompunerea termică a cauciucului de izolaţie este precedată de o etapă exotermă la 227^{0}C. Efectul termic evaluat din aria vîrfului ATD duce la valoarea Q=125 cal/g. Căldura furnizată de efectul exoterm poate determina iniţierea procesului de degradare.

Scindarea macromoleculelor este un proces endoterm, dar aceasta este însoţită de procese de oxidare, motiv pentru care efectul termic global este exoterm cu singura excepţie prezentată în etapa 1 de descompunere a relonului.

e. Structura fazei solide

Analiza fazelor solide, prin metoda difracţiei de raze X, a arătat că gradul de cristalizare al substanţelor macromoleculare varia între 10% (ABS) şi 25% (poliamida nylon).

Evaluarea dimensiunilor zonelor cristaline, cu ajutorul relaţiei Scherrer a dus la valori scăzute (250-350A^0).

Reziduul carbonizat, rezultat în urma încălzirii probelor în are, prezintă o structură cristalină, similară graficului. S-a observat o oarecare diferenţă, care constă în valori mai mari ale distanţei dintre planele (oo2), decît cele corespunzătoare grafitului pentru care d_{oo2}=3,38 A^0. Maximele de difracţie corespunzătoare celorlalte plane prezintă intensităţi scăzute, indicînd o grafitizare incompletă. O comportate similară a fost observată în cazul fibrelor de carbon [11].

Gradul de grafitizare cel mai înalt îl prezintă reziduul provenit din poliamida nylon, care prezintă cristalite cu dimensiunea medie de 2700 A^0.

Concluzii

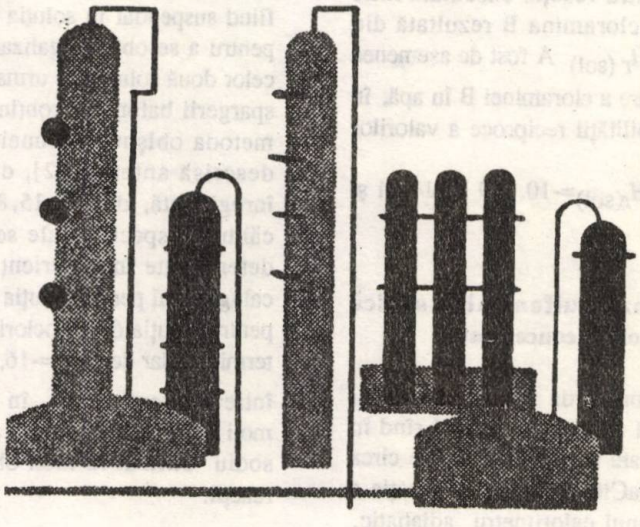
S-a studiat degradarea termică a bachelitei, polietenei, poliamidei, policarbonatului, ABS şi a cauciucului izolator.

În acest scop s-au propus doi indici pentru caracterizarea comportării materialelor în domeniul încălzirii : temperatura de descompunere corectată T_c, care ia în considerare temperatura iniţială la care se observă variaţia masei probei şi intervalul de temperatură pe parcursul căruia se desfăşoară procesul, precum şi indicele cinetic definit prin valoarea reciprocă a constantei de viteză.

Valorile parametrilor cinetici corespunzători descompunerii termice sînt influenţate de viteza de încălzire, de tratamentele termice şi de timpul de iradiere.Reziduul de carbon rezultat în urma descompunerii poliamidei nylon prezintă un grad de grafitizare avansat, ceea ce arată că acest material se poate utiliza pentru obţinerea fibrelor de carbon.

Bibliografie

1. VASILE, C., CĂLUGĂRU, E.M., STOLERIU, A., SABLIOVSKI, M. şi MIHAI E., Descompunerea termică a polimerilor , Ed.Academiei Române, Bucureşti, 1983
2. VOGL, O., IVANSON, I., MILLER, H.C., WILIAMS, H.W. J.Macromol.Sci., A-2, 1968, p.175
3. FĂTU, D., GEAMBAŞ, G.şi SEGAL, E., Thermochim. Acta. **149**, 1989, p.181
4. DOYLE, C.D., Anal.Chem., **33**, 1961, p.77
5. CIUTACU, S., FĂTU, D. şi SEGAL, E., Termochim. Acta, **131**, 1988, p.279
6. SEGAL, E. şi FĂTU, D., Introducere în cinetică neizotermă, Ed. Academiei Române, Bucureşti, 1983
7. COATS, A.W. şi REDFERN, P.J., Nature, **21**, 1964, p.68
8. URBANOVICI, E. şi SEGAL, E., Thermochim. Acta, **81**, 1984, p.379
9. FLYNN J.H., WALL, L.A., Polym.Lett., **4**, 1966, p.323
10. COSEAC, T. şi SEGAL, E. Rev.Roum.Chim., **34**, 1989, p.287
11. DRIMER, D., DEMETRESCU, I., GHEORGHIU, H. şi FĂTU, D., J.Mater.Chem., **7**, 1981, p.13.



VICTOR Em. SAHINI
EMIL - JUSTIN TOMUŞ

Studiu termochimic al reacţiei dintre benzensulfonamida sodică şi hipocloritul de sodiu, cu obţinerea benzensulfonamidei sodice N-clorurate (cloramina B)

C.Z.: 541.115

The heat of reaction of Sodium Benzensulfonamide and Sodium Hypochlorite concentrated solutions, to obtain crystallized chloramine B, as well as the heat of reaction of the same substances in dilute solutions to obtain the chloramine B in solution, and the heat of solution of the crystalline chloramine B, have been measured calorimetrically, at 20°C. The obatined values, ΔH_r =-16, 705 kcal/mole, $\Delta H_{r(soln)}$=-10, 769 kcal/mole and ΔH^{satn}_{dissln} =+5, 941 kcal/mole, satisfy the relation showing that the first one is the sum of the two last ones, in the limits of the experimental uncertainty of ±0.01 kcal/mole .

Reacţia dintre benzensulfonamida sodică şi hipocloritul de sodiu, [1]

$$C_6H_5SO_2NHNa + NaClO \rightarrow$$
$$\rightarrow C_6H_5SO_2NCl\,Na.H_2O + NaOH$$

a fost studiată calorimetric în vederea obţinerii entalpiei de reacţie, atît pentru reacţia globală executată între soluţii concentrate, ΔH_r cînd cloramina B se depune prin cristalizare, cît şi pentru reacţia executată între soluţii diluate astfel încît cloramina B rezultată din reacţie rămîne în soluţie, $\Delta H_{r\,(sol)}$. A fost de asemenea măsurată entalpia de dizolvare a cloraminei B în apă, în vederea verificării compatibilităţii reciproce a valorilor obţinute:
ΔH_r =-16, 705 kcal/mol; $\Delta H_{r(sol)}$=-10, 769 kcal/mol şi ΔH_{diz}=5, 941kcal/mol.

1. Căldura de reacţie dintre benzensulfonamida sodică şi hipocloritul de sodiu în soluţii concentrate

Reacţia dintre benzensulfonamida sodică (BaNa) şi hipocloritul de sodiu a fost studiată în primul rînd în soluţii de concentraţii utilizate în mod curent, de circa 32% BaNa şi circa 12% NaClO. Căldura de reacţie a fost măsurată cu ajutorul unui calorimetru adiabatic, descris într-o lucrare anterioară[2].

Acad.prof.dr. VICTOR Em.SAHINI şi conf.dr. EMIL-JUSTIN TOMUŞ, Universitatea Bucureşti . Facultatea de Chimie

1.1.Căldura de reacţie între soluţii concentrate fără adaos de exces de ioni de sodiu.

In vasul calorimetric s-au introdus 275 ml din soluţia de hipoclorit de sodiu de concentraţie 13,9%, avînd densitate de 1,23 g/ml, adică 47,01 g sau 0,631 moli hipoclorit, iar 248 ml din soluţia de benzensulfonamidă sodică de concentraţie 32%, avînd densitatea de 1,17 g/ml, deci 92,85 g sau 0,5187 moli BaNa, au fost introduşi într-un balon de sticlă cu pereţi subţiri, acesta fiind suspendat în soluţia de hipoclorit din calorimetru pentru a se obţine egalizarea temperaturilor iniţiale ale celor două soluţii, ce urmau să reacţioneze în momentul spargerii balonului conţinînd soluţia de BaNa.Urmînd metoda obişnuită a unei determinări calorimetrice, descrisă anterior [2], din variaţia de temperatură înregistrată, de ΔT=15,83 grade, şi utilizînd pentru căldurile specifice ale soluţiilor valori, care au fost determinate în experienţe separate, şi anume 0,925 cal./grad.ml pentru soluţia de BaNa şi 0,993 cal/grad.ml pentru soluţia de hipoclorit de sodiu, se obţine un efect termic molar de ΔH_r =-16,258 kcal/mol. Raportul molar între reactanţi a fost, în aceste experienţe, de 1,217 moli NaClO/l mol BaNa, adică excesul de hipoclorit de sodiu utilizat în mod obişnuit în efectuarea acestei reacţii.

1.2.Căldura de reacţie în prezenţă de exces de ioni de sodiu

Pentru a se micşora proporţia de cloramină B rămasă în soluţie la terminarea reacţiei între soluţii concentrate,

deci pentru precipitarea cît mai completă a acesteia, s-au efectuat experienţe în care în mediul de reacţie s-a adăugat o cantitate de clorură de sodiu, celelalte condiţii, concentraţia şi temperatura iniţială, fiind menţinute ca în experienţele precedente. Astfel, în vasul calorimetric s-au introdus 193 ml soluţie NaClO şi 150 ml soluţie NaCl 20%, în timp ce în fiola suspendată în această soluţie s-au introdus 180 ml din soluţia BaNa 32%.Cum soluţia de hipoclorit de sodiu conţine, din însăşi procesul de fabricaţie, în afară de 13,9% NaClO şi o cantitate de clorură de sodiu estimată la 13,24%, precum şi 1,48% NaOH,în soluţia finală rezultată din reacţie, concentraţia ionilor de sodiu este 10,83% faţă de 7,46% în experienţa precedată, fără exces de ioni de sodiu. Valoarea căldurii de reacţie, determinată în aceste condiţii, este ΔH_r = -16,705 kcal/mol, superioară cu -0,447 kcal/mol celei obţinute în experienţele fără adaos de NaCl, datorită, desigur, unei mari proporţii de precipitare a cloraminei, şi nu unui grad de conversie superior a BaNa în cloramină, raportul molar al reacţiilor NaClO/BaNa=1,176 fiind chiar puţin inferior celui din experienţa precedentă.Aceste prime determinări au sugerat faptul că efectul termic al reacţiei globale se compune din două contribuţii distincte şi anume: a)efectul termic al reacţiei propriu-zise de formare a cloraminei în soluţie; b)efectul termic de cristalizare a cloraminei B din soluţia saturată, pe măsură ce ea este produsă în mediul de reacţie.

Pentru a se determina separat aceste două contribuţii la efectul termic global, măsurat în experienţele precedente, s-a recurs la determinarea calorimetrică a căldurii de reacţie cu formarea cloraminei în soluţie, suficient de diluată, pentru a nu se produce cristalizarea şi apoi a căldurii de dizolvare a cloraminei B în apă.

2.Entalpia de reacţie în soluţie diluată

Pentru a se determina efectul termic al reacţiei propriu-zise de producere a cloraminei B, fără ca peste acesta să se suprapună efectul termic al procesului de precipitare a acesteia, reacţia a fost executată astfel încît concentraţia cloraminei B în soluţia rezultată din reacţie să nu depăşească limita de saturaţie, ci să rămînă integral dizolvată. Pentru aceasta, în vasul calorimetric s-a introdus o soluţie formată prin diluarea la 1000 ml a cantităţii de hipoclorit de sodiu echivalentă cantităţii de BaNa conţinută în 10 g de soluţie de concentraţie 25,45% BaNa introdusă în balonaşul suspendat în soluţia din calorimetru.

In cele ce urmează sunt redate rezultatele a trei determinări, în care cantitatea de hipoclorit de sodiu a fost,respectiv, de 1,19, de 4 şi de 8 ori cea echivalent necesară, în scopul eliminării efectului diluării asupra gradului de conversie a BaNa în cloramina B.

2.1. Entalpia de reacţie în soluţie diluată, excesul de hipoclorit avînd valoarea obişnuită de 1,19 moli NaCl/1 mol BaNa.

In această determinare 8,145 g soluţie BaNa de concentraţie 25,45% conţinînd 2,073 g sau 0,01158 moli BaNa a fost introdusă în balonaşul suspendat în calorimetru într-o soluţie formată prin diluarea la 1000 ml a 6 ml soluţie 13,9% de NaClO conţinînd deci 1,025g sau 0,01376 moli NaClO, raportul molar fiind deci cel utilizat în mod obişnuit în reacţia între soluţii concentrate de 1,19 moli NaClO pentru 1 mol BaNa. Valoarea entalpiei de reacţie astfel determinată este ΔH_r(dil)=-10,331 kcal/mol, la 20 ^{o}C.

2.2. Entalpia de reacţie în soluţie diluată, excesul de hipoclorit fiind de 4 moli NaClO/1 mol BaNa

Cantitatea de soluţie BaNa de concentraţie 25,45% introdusă în balon a fost de 8,481 g adică 2,158 g sau 0,0120 moli BaNa pur, acestea fiind suspendat în calorimetru într-o soluţie formată prin diluarea la 1000 ml a 24 ml de soluţie de NaClO 13,9%, conţinînd deci 4,1 g sau 0,0550 moli NaClO. Raportul molar a fost deci de 4,6 moli NaClO pentru 1 mol BaNa. Entalpia de reacţie s-a dovedit a fi, în aceste condiţii, ΔH_r(sol)= -10,809 kcal/mol, la 20 ^{o}C, deci cu -0,478 kcal/mol mai mare decît în cazul precedent.

2.3. Entalpia de reacţie în soluţie diluată, excesul de hipoclorit fiind de 8 moli NaClO/1 mol BaNa.

Valoarea entalpiei de reacţie la acest raport molar a fost găsită practic egală cu cea precedentă, ΔH_r(sol)= -10,730 kcal/mol, deci creşterea în continuare a raportului molar NaClO/BaNa nu mai produce o creştere a gradului de conversie a BaNa în cloramină B. Astfel, se adoptă ca valoare a căldurii de reacţie între o soluţie 25,45% BaNa şi o soluţie diluată de NaClO, astfel încît cloramina B rămîne în stare dizolvată în soluţia rezultată, ΔH_r(sol)=-10,769 kcal/mol, adică media ultimelor două determinări.

3.Entalpia de dizolvare a cloraminei B în apă

Constatînd pe baza rezultatelor obţinute că precipitarea cloraminei din soluţie, pe măsură ce ea rezultă din reacţie, aduce o contribuţie notabilă la efectul exoterm global al reacţiei, s-a considerat necesar să se determine separat această contribuţie. Precipitarea fiind procesul invers dizolvării, efectul termic al procesului de precipitare va fi egal numeric, dar de semn opus efectului termic al procesului de dizolvare, acesta urmînd a fi determinat printr-o experienţă calorimetrică distinctă. Media mai multor astfel de determinări, în care probe de circa 8 g cloramină B au fost dizolvate în 1000 ml apă distilată, rezultînd astfel soluţii foarte diluate, duce la valoarea ΔH^{0}_{diz} =+5,286 kcal/mol pentru entalpia standard de dizolvare. Precipitarea cloraminei B în reacţia dintre soluţii concentrate producîndu-se însă din soluţie saturată, efectul termic al procesului de precipitare este egal şi de semn opus cu entalpia de dizolvare în soluţie saturată. Această mărime se determină din relaţia:

$$\Delta H^{sat}_{diz} = \Delta H^{0}_{dil} - \Delta H^{sat}_{dil}$$

deci mai este necesară determinarea entalpiei de diluare a soluţiei saturate de cloramină B. Pentru aceasta, o probă cîntărind 8,612 g de soluţie de concentraţie 18,35%(apropiată de concentraţia de saturaţie) a fost diluată, în calorimetru în apă înregistrîndu-se un efect

slab exoterm de $\Delta H^{sat}_{dil} = -0,655$ kcal / mol ,

Cu aceasta, entalpia de dizolvare în soluţie saturată

devine : $\Delta H^{sat}_{diz} = +5,286 - (-0,655) = +5,941$ kcal / mol.

4.Concluzii

Entalpia de reacţie între soluţii concentrate de benzensulfonamidă sodică şi hipoclorit de sodiu, ΔH_r=-16,705 kcal/mol(§1.2.), se dovedeşte a fi compusă din două contribuţii majore: a) entalpia de reacţie între soluţii diluate, fără precipitarea cloraminei B, adică efectul termic al reacţiei propriu-zise, ΔH_r(sol)=-10,769 kcal/mol (§ 2 şi b) entalpia de precipitare a cloraminei B din soluţia saturată, egală şi de semn opus cu entalpia de dizolvare a cloraminei B în soluţie saturată,

ΔH^{sat}_{diz} =+5,941 kcal/mol (§ 3.), care reprezintă circa o treime din efectul termic global.Se verifică astfel că :

$\Delta H_r = \Delta H_r(sol) - \Delta H^{sat}_{diz}$

unde, utilizînd valorile determinate experimental, se verifică:

-16,705=-10,769-5,941 kcal/mol,

diferenţa de -0,005 kcal situîndu-se în limita erorilor experimentale, estimate la ± 0,01 kcal/mol.

Bibliografie

1.PARISELLE, H., Chimie Organique Spéciale et Industrielle, Ed.Masson & Cie, Paris, 1959, p.175

2.TOMUŞ, E. J. şi colaboratorii , Rev. Roum. Chim, (Bucureşti), **37**, nr.1, 1992, p.59

cronică

RHÔNE - POULENC ÎN ROMÂNIA

În ziua de 3 decembrie 1992 la sediul firmei Rhône-Poulenc în România (Bucureşti, str. Şipotul Fîntînilor nr.8) a avut loc o conferinţă de presă la care au participat ziarişti de la marile cotidiene bucureştene, presa de specialitate, precum şi reprezentanţi ai Radio-Televiziunii române.

Dl. Patrick de Vallois, directorul general Rhône- Poulenc România a făcut o frumoasă şi interesantă trecere în revistă a activităţii acestui puternic grup chimic de la înfiinţarea sa şi pînă în prezent.

Din prezentarea domnului de Vallois reţinem următoarele idei mai importante :

1. Firma Rhône-Poulenc a luat fiinţă în Franţa în anul 1801, fiind o mică întreprindere chimică, care după coborîşuri şi urcuşuri spectaculoase se afla în 1975 într-o situaţie limită, cînd a intervenit ca acţionar principal statul francez, cu fonduri importante, ceea ce a determinat revigorarea societăţii, care a ajuns în 1992 pe locul 7 în ierarhia mondială.

2. Domeniile principale ale activităţii grupului sînt :

-produse farmaceutice (vaccinuri şi medicamente pentru oameni şi animale) şi de protecţia plantelor ;

- noi materiale pentru chimia aplicată (filamente poliamidice, fibre poliesterice, filtre pentru ţigări, siliconi, latexuri, aditivi pentru detergenţi, pentru produse cosmetice, pentru industria construcţiilor şi alimentară etc) ;

- intermediari chimici minerali şi organici, cum ar fi materii prime pentru fabricarea produselor proprii (medicamente, pesticide şi specialităţi chimice) şi materii prime pentru piaţa mondială a chimiei (fenoli, acetaţi, carbonaţi, produse ceramice, TiO_2 etc).

3. Situaţia înfloritoare a grupului Rhône-Poulenc se datorează şi domnului Jean René Fourtou, preşedintele Rhône-Poulenc, care în 1992 a fost ales " Managerul anului " dintre 1500 de directori francezi. Firma doreşte ca în cel mai scurt timp să ocupe locul 5 în chimia mondială.

4. Strategia în România constă în organizarea unei filiale proprii a grupului Rhône-Poulenc, care să promoveze ansamblul activităţilor grupului pe piaţa românească. Pornind de la constatarea că în România există specialişti în domeniul chimiei, medicinei şi agronomiei de înaltă clasă, singurul francez în structura filialei din România este doar directorul general.

Grupul Rhône-Poulenc are în România proiecte pe termen scurt, mediu şi lung.

Pe termen scurt strategia grupului este de a vinde mai mult şi de a cuceri o piaţă mai mare. De asemenea, se are în vedere cumpărarea unor materii prime chimice româneşti interesante pentru Rhône-Poulenc.

Pe termen mediu se prevede o cooperare cu industria chimică românească şi anume se doreşte să se fabrice produse în instalaţiile chimice din România, atît pentru necesităţile grupului Rhône-Poulenc, cît şi pentru cele ale României.

Un alt tip de colaborare este acela privind transferul de tehnologie. Astfel se preconizează transferarea în cadrul Institutului Pasteur din Bucureşti a unei linii de vaccinuri biologice, care va permite României să reconstitue un şeptel animal cu caracteristici la nivel mondial.

Avînd în vedere poziţia geografică a României, grupul Rhône-Poulenc intenţionează ca, prin filiala sa, să penetreze şi alte pieţe cum ar fi cele din Bulgaria, Republica Moldova sau Ucraina.

De asemenea, grupul Rhône-Poulenc va reprezenta în România şi alte societăţi franceze cum ar fi : Chevron Chemicals, Arco şi Institutul Francez al Petrolului (IFP).

DOINA BARBOS

IOAN BALINT
MIHAIL VASS

Cuplarea oxidativă a metanului I. Caracteristicile şi performanţele catalizatorilor utilizaţi în reacţia de cuplare oxidativă a metanului

C.Z. : 541.128: 547.211

A review on the direct conversion of methane to higher hydrocarbons such as ethylene and ethane is presented. Thus, the main catalysts used in methane oxidative coupling are : reducible and irreducible metal oxides, rare-earth oxides and other chemical compounds. The reported catalytic performances of different metal oxides are compared. The active phases and oxygen species, determinated by XPS, EPR, IR and XRD tehniques are correlated with catalytic activity.

Valorificarea superioară a metanului constituie o preocupare de bază a unor mari colective de cercetare din întreaga lume. În ultima vreme se investighează intens noi căi de sinteză a hidrocarburilor lichide pornind de la metan, materie primă relativ ieftină şi abundentă. Metoda clasică de obţinere a hidrocarburilor lichide, pornind de la metan (prin procedeul Ficher-Tropsch) prezintă numeroase dezavantaje, atît de ordin tehnologic cît şi financiar (costuri ridicate ale investiţiilor).

Eficienţa utilizării metanului drept combustibil este relativ scăzută. Transformarea metanului în derivaţi chimici sau în hidrocarburi lichide creşte sensibil valoarea de întrebuinţare a acestuia.

Dezavantajele, pe care le incumbă transformarea metanului în hidrocarburi lichide prin procedeul Ficher-Tropsch, sînt:

a. Reformarea metanului cu vapori de apă este un proces endoterm

(H^0 = 206 kj/mol), iar temperatura la care are loc reacţia este relativ ridicată, 700^0C - 830^0C.

b. Deşi reacţia dintre CO şi H_2 (rezultate în urma reformării catalitice a metanului) este exotermă (temperatura de reacţie este de aproximativ 300^0C) nu se acoperă consumul energetic din prima etapă.

c. Distribuţia Schultz-Flory a produşilor de reacţie, presupunînd conversii şi selectivităţi moderate, nu poate fi evitată.

d. Instalaţiile industriale sînt costisitoare.

Avînd în vedere dezavantajele prezentate, sînt explicabile investigarea noilor căi posibile de obţinere a hidrocarburilor superioare pornind de la metan. Pentru prima oară, în anul 1982, Keller şi Bhasin [1] au anunţat posibilitatea de a se obţine etanul şi etena pornind de la metan, printr-o reacţie de cuplare oxidativă.

Începînd din anul 1982 studiul reacţiei de cuplare oxidativă a metanului a luat o amploare deosebită. Interesul mare arătat de cercetători pentru acest tip de reacţii este demonstrat şi de numărul mare de lucrări apărute în revistele de specialitate. Au fost testate proprietăţile catalitice la diverşi oxizi metalici precum şi alţi compuşi, care permit obţinerea unor conversii şi selectivităţi ridicate ale reacţiei.

Şi din punct de vedere teoretic activarea metanului prezintă un interes deosebit, avînd în vedere stabilitatea chimică remarcabilă a acestuia. Energia de legătură C-H din molecula de metan este de 439 j/mol.

În acestă lucrare se propune o trecere în revistă a principalelor caracteristici fizico-chimice ale catalizatorilor utilizaţi în reacţia de cuplare oxidativă a metanului, compararea performanţelor catalitice ale diverşilor oxizi, precum şi identificarea fazelor active şi a speciilor active de oxigen generate de acestea.

Catalizatori de cuplare oxidativă a metanului

Reacţiile de cuplare oxidativă a metanului sînt catalizate, în principal, de oxizi metalici ai elementelor din grupele principale, tranziţionale şi lantanide. De asemenea, mai prezintă activitate catalitică şi unii derivaţi halogenaţi metalici.

Reacţiile de cuplare oxidative au fost studiate în

Chim.IOAN BALINT şi dr.chim. MIHAIL VASS - Institutul de Chimie Fizică al Academiei Române,

reactoare tubulare cu strat fix de catalizator sau reactoare cu pat fluidizat.
Reactanţii (metanul şi oxigenul) se pot introduce în reactor simultan sau secvenţial(sistem redox), cînd catalizatorii sînt oxizi reductibili.

Oxizi metalici reductibili

Rezultate bune, în ceea ce priveşte conversia şi selectivitatea, au fost obţinute pe catalizatori oxizi reductibili : Bi_2O_3[2], PbO[2, 3], Co_3O_4[4] şi pe diverşi oxizi ai manganului [5].

Prin dopare, performanţele oxizilor reductibili pot fi îmbunătăţite. Doparea catalizatorilor Co_3O_4 cu LiCl are ca efect creşterea sensibilă a conversiei şi selectivităţii reacţiei de cuplare oxidativă [4].

Performanţele catalizatorilor de PbO pot fi îmbunătăţite prin depunere pe suporturi adecvate de γ,α Al_2O_3, MgO [6, 7]. Un dezavantaj major al catalizatorilor pe bază de PbO îl constituie tendinţa accentuată de a se evapora de pe suport, datorită temperaturilor ridicate de reacţie.

Rezultatele obţinute pe oxizii de mangan nedepuşi pe suport sînt similare cu cele obţinute pe oxizii de mangan suportaţi [5].

Testele catalitice efectuate pe SnO_2, MoO_3, V_2O_5, WO_3 şi CuO au indicat activitatea scăzută a acestora în reacţia de cuplare oxidativă a metanului [5].

Oxizi metalici ireductibili

Cei mai studiaţi catalizatori oxidici ireductibili(au o singură stare de oxidare stabilă) sînt oxizii elementelor din grupa a II-a(MgO, CaO) simpli sau dopaţi cu elemente alcaline din grupa I-a(Li, Na, K) [8-12].
Performanţele obţinute cu aceşti catalizatori în reacţia de cuplare oxidativă a metanului sînt dintre cele mai bune.

Alţi oxizi metalici ireductibili activi în reacţia de cuplare oxidativă sînt : Y_2O_3[13] şi La_2O_3[14, 15].

Catalizatorii SrO şi BaO au o activitate şi selectivitate ridicată (selectivitatea reacţiei poate ajunge pînă la 70%), dar nu sînt stabili chimic. La o expunere mai îndelungată la vaporii de apă rezultaţi în urma reacţiei de cuplare oxidativă şi de oxidare totală a metanului se formează succesiv hidroxizi, hidroxizi hidrataţi, care au puncte de topire sub temperatura de reacţie [9]. Acest inconvenient nu poate fi evitat.

Oxizi ai pămînturilor rare

Oxizii pămînturilor rare, atît simpli cît şi dopaţi, au bune caracteristici catalitice în reacţia de cuplare oxidativă a metanului. Alte avantaje ale acestor catalizatori sînt stabilitatea chimică şi termică ridicată.

Printre cei mai activi catalizatori de cuplare oxidativă, citaţi în literatura de specialitate, este Sm_2O_3 [10] (simplu sau dopat).

Se cunoaşte că oxizii de Ce, Pr, Tl sînt deosebit de activi în reacţia de oxidare totală a metanului. Prin dopare, selectivitatea reacţiei faţă de etan şi etenă creşte semnificativ [16].

Alte tipuri de substanţe active catalitic în reacţia de cuplare oxidativă a metanului

În literatura de specialitate sînt descrise diverse amestecuri de oxizi şi cloruri metalice active catalitic : $LiCl/CoO_3$, Bi_2O_3-MoO_3-LiCl, Bi_2O_3-V_2O_5, Bi_2O_5-MoO_3-V_2O_5 [17].

Combinaţiile de tipul Ln_2SnO_7 (Ln=Y, La, Pr, Nd, Gd, Tb) catalizează cu bune rezultate reacţia de cuplare oxidativă a metanului [18].

Date structurale privind catalizatorii de cuplare oxidativă

În general, în literatura de specialitate, este unanim acceptată ideea conform căreia pe catalizatorii de tipul Li/MgO şi Li/ZnO centrii activi capabili să activeze metanul prin extragerea unui atom de hidrogen sînt de tipul Li^+O^-[19-21]. Identificarea centrilor activi Li^+O^- s-a efectuat utilizînd tehnica EPR. Concentraţia acestor centri activi se corelează bine cu selectivitatea reacţiei de cuplare oxidativă, ceea ce dovedeşte rolul important pe care îl joacă aceştia în activarea metanului [21, 22].
Se consideră că centrii activi de tipul Li^+O^- se pot forma şi în masa catalizatorului fiind rezultatul unui proces de echilibru, care se desfăşoară la temperatură înaltă cu O^{2-} superficial.

Studiile XPS pe catalizatorii de Li/MgO au pus în evidenţă 3 faze de compuşi oxigenaţi ai litiului: Li_2CO_3, Li_2O şi LiOH [21]. Chiar dacă nu este utilizat ca şi precursor la prepararea catalizatorului, Li_2CO_3 se formează în timpul reacţiei de cuplare oxidativă, ca o fază nouă. Se presupune că centrii activi de tipul Li^+O, detectaţi prin EPR, se formează din faza Li_2CO_3. Această presupunere este argumentată de diferenţele dintre spectrele Li_2CO_3 pur Li_2CO_3 format pe suprafaţa catalizatorului în timpul reacţiei. Aceste diferenţe sînt atribuite tocmai speciilor Li^+O^-, care se formează în faza Li_2CO_3. Se presupune că în formarea speciilor Li^+O^- un rol important îl are şi interacţiunea puternică dintre Li_2CO_3 şi componenta majoritară MgO. La catalizatorii de tipul Sb_2O_4 (dopaţi cu K) s-au pus în evidenţă, prin difracţie de raze X, următoarele faze: α Sb_2O_4, Sb_6O_{13}, $KSbO_3$ şi K_2O [23]. Abundenţa fazei α Sb_2O_4 în compoziţia catalizatorului determină o bună conversie şi selectivitate. Prin creşterea cantităţii de K(50% K/Sb_2O_4) fazele $KSbO_3$ şi K_2O devin preponderente. Ponderea mare a acestor faze determină o scădere marcantă a activităţii catalizatorului.

Prin difracţie cu raze X la catalizatorii Pb/ γ Al_2O_3 s-au identificat fazele: $PbAl_2O_4$ şi PbO. De asemenea a mai fost identificată şi o fază amorfă de tipul aluminatului de plumb [7]. Coroborînd rezultatele obţinute prin difracţie de raze X cu cele obţinute prin IR speciile de oxigen asociate cu fazele enumerate au fost : O_2^- pentru $PbAl_2O_4$, O_2^{2-} pentru PbO şi O_3^{2-} pentru aluminatul de plumb amorf. Se apreciază că activarea CH_4 are loc pe centrii activi de tipul O_3^{2-} în timp ce speciile O_2^{2-} şi O^{2-} nu au un rol important din cauza mobilităţii lor reduse în reţea.

La catalizatorii de tipul Bi_2O_3-MoO_3-LiCl au fost identificate, prin difracţie de raze X, fazele : β-Bi_2O_3 şi γ"Bi_2MoO_6 [7]. Aceleaşi faze au fost identificate şi la sistemele catalitice Bi_2O_3-MoO_3-Li_2CO_3.

Autorii consideră că aceste faze nu pot fi responsabile de activarea metanului în reacţia de cuplare oxidativă. Se presupune că activarea metanului are loc prin intermediul speciilor Li^+ şi Cl^-, a căror prezenţă în faze distincte însă, nu a putut fi pusă în evidenţă prin difracţie de raze X.

La sistemele catalitice 5% Tl -1,5% Li/SiO_2 s-au identificat, prin difracţie de raze X, fazele : $LiTlO_2$ (metatalaţi), Li_3TlO_3(ortotalaţi), care ar putea furniza speciile de oxigen capabile să activeze metanul. Lipsa acestor faze scade considerabil activitatea catalizatorilor pe bază de taliu.

Studiile RES pe catalizatorii 10% Y_2O_3/CaO [13] nu au reuşit să pună în evidenţă specii de tipul O^-, dar se apreciază că acestea ar putea fi generate de speciile O^-_2, identificate cu certitudine. Este posibil ca speciile O^- să aibă un timp de viaţă foarte scurt, neputînd fi detectate prin RES.

Fazele determinate prin difracţie de raze X, pe catalizatorii de Li/$NiTiO_3$ sînt : $NiTiO_3$, NiO, $NiTiO_2$ şi $Li_2Ni_8O_{10}$ [24]. Activitatea crescută a catalizatorilor, care conţin fazele $LiTiO_2$ şi $Li_2Ni_8O_{10}$, sugerează importanţa acestora în generarea speciilor active de oxigen capabile să activeze metanul.

Comparea activităţii catalitice ale diverşilor oxizi şi combinaţii chimice în reacţia de cuplare oxidativă a metanului

În tabelul 1 sînt prezentate, numai ilustrativ, rezultatele din literatura recentă, care a fost accesibilă, asupra celor mai performanţi catalizatori.

Conversia (X_{CH_4}%) este definită ca raportul dintre numărul de moli de metan transformaţi în produşi de reacţie şi numărul total de moli intraţi în reacţie.

Tabelul 1

PERFORMANŢELE CATALITICE ALE DIVERŞILOR OXIZI ŞI COMBINAŢII CHIMICE ÎN REACŢIILE DE CUPLARE OXIDATIVĂ A METANULUI

Nr.	Catalizator	S_{sp}, m^2/g	T, ^0C	C_{CH_4}, %	CO_2, %	/ C_{inert}, %	X_{CH_4}, %	S_{C_2}, %	Y_{C_2}%	Ref.
1.	1% Li/MgO	-	850	30	5	65(Ar)	21,1	70,7	14,9	14
2.	1% Li/La_2O_3	-	800	- " -	- " -	- " -	21,6	75,9	16,4	- " -
3.	La_2O_3	-	750	30	5	65(Ar)	19,6	59,1	11,6	- " -
4.	Sm_2O_3	-	750	- "-	- " -	- " -	17,9	55,8	10,0	- " -
5.	10, 1% Li/MgO	-	770	90	1....9	9....1	3....11	76..94	3...8	25
6.	MgO	-	710	75	25	-	26,4	48,1	11,8	10
7.	LiMgO	-	- " -	- " -	- " -	-	14,4	65,3	9,4	- " -
8.	Sm_2O_3	-	727	66,6	33,3	-	37,3	31,4	12,1	18
9.	4% Na/Pr_6O_{11}	0,7..1,9	775	- " -	- " -	- " -	27,5	70,3	19,3	16
10.	6,6% K/Pr_6O_{11}	- " -	- " -	- " -	- " -	- " -	28,6	50,9	14,5	- " -
11.	1,2% Li/Pr_6O_{11}	- " -	- " -	- " -	- " -	- " -	8,2	89,4	7,3	- " -
12.	Bi_2O_3-MoO_3- LiCl	-	- " -	- " -	- " -	- " -	18	35,8	6,4	17
13.	4% Na_2SO_4/CaO	-	- " -	- " -	- " -	- " -	17,5	80	14	26
14.	6% NaOH/CaO	-	- " -	35	14	51	30,4	56	17	- " -
15.	0....10% Na_2CO_3/CeO_2	-	760	23,7	10	66,3	20...30	0...60	0...18	28
16.	Ba/CeO_2	-	750	20	10	70(N2)	40,8	36	14,7	27
17.	$DySn_2O_7$	-	727	66,6	33,3	-	30,4	21,9	7,0	18
18.	5% Tb/SiO_2	-	775	30-32	3-5	60-67	14,9	74,0	11,0	29
19.	10% Y_2O_3/CaO	25	700	15	7,5	77,5(He)	34,0	35,0	12,0	13
20.	1,6% Na/$NiTiO_3$	1,7	750	66,6	33,3	-	39,0	41,3	16,1	24

Selectivitatea (S_{C_2}%) este definită ca raportul dintre numărul de moli de metan transformaţi în produşi C_2(etan+etenă) - şi numărul total de moli de metan transformaţi în produşi de reacţie.

Productivitatea reacţiei (Y_{C_2}%) este raportul dintre numărul de moli de metan transformaţi în produşi C_2 şi numărul total de moli de metan.

În tabelul 1 sînt trecuţi şi principalii parametri de reacţie : temperatură, concentraţie de reactanţi(metan, oxigen, gaz inert, exprimat în procente volumice), precum şi suprafaţa specifică a acestora.

De remarcat este faptul că suprafaţa specifică a catalizatorilor de cuplare oxidativă este mică (de ordinul m^2/g).

În funcţie de condiţiile de reacţie conversiile obţinute pe catalizatorii Li/MgO sînt cuprinse între 3 şi 4%, iar selectivităţile între 22 şi 90%. Conversia metanului creşte cu temperatura şi presiunea parţială a oxigenului, în timp ce selectivitatea în compuşi C_2 scade.

Pe catalizatorii de tip La_2O_3 conversiile obţinute sînt de 5-20%, iar selectivităţile 59-80%.

Pe Sm_2O_3 conversiile variază între 1 şi 37%, iar selectivităţile între 11 şi 99%.

Conversiile şi selectivităţile obţinute pe oxizii de plumb sînt cuprinse între 3-32%, respectiv 20-80%.

Concluzii

1. Reacţiile de cuplare oxidativă oferă posibilitatea obţinerii directe, pornind de la metan, a etanului şi etenei, capete de serie pentru importante produse petrochimice.
2. Catalizatorii cei mai utilizaţi în reacţiile de cuplare oxidativă a metanului sînt oxizii metalici, cu un pronunţat caracter bazic al metalelor din grupele principale, tranziţionale şi lantanidelor. De asemenea oxizii pot avea o singură stare de oxidare stabilă (ireductibili), sau mai multe stări de oxidare stabile (reductibili).
3. Suprafeţele specifice ale catalizatorilor de cuplare oxidativă sînt mici, de ordinul a m^2/g.
4. Conversiile şi selectivităţile obţinute sînt dependente de temperatură, viteza de curgere a amestecului de reacţie, catalizator şi concentraţia reactanţilor.

În general, temperaturile şi concentraţiile de oxigen ridicate favorizează conversii mari în detrimentul selectivităţii. La timpi mici de contact creşte selectivitatea reacţiei.

5. Rezultatele obţinute pînă în prezent justifică interesul pentru acest tip de reacţii şi stimulează continuarea cercetărilor în acest domeniu.

Bibliografie

1. KELLER, G.E. şi BHASIN, M.M., J.Catal., **73**, 1982, p.9
2. LEE, J.S. şi OYAMA, S.T., Catal.Rev.Sci. Engn., **30**, nr.2, 1988, p.249
3. HINSEN, W. şi BAERNS, M., Chem.Zgt., **107**, 1983, p.223
4. KOMATSU, T., AMAYA, T. şi OTSUKA, K., Catal.Lett., **3**, 1989, p.317
5. SOFRANKO, J.A., LEONARD, J.J. şi JONES , C.A., J.Catal., **103**, 1987, p.302.
6. BAERNS, M., Successful Design of Catalysts, Elsevier Scince Publishers B.V.Amsterdam, 1988, p.333
7. WENT, G., MEINECKE, C.D. şi Schmitz, W., Appl. Catal., **45**, 1988, p.209.
8. KORF, S.J., ROSS, J.A., De BRUIJIN, N.A., VAN OMMEN, J.G. şi ROSS, J.R.H., Appl.Catal., **58**, 1990, p.131.
9. CARREIRO, J.A.S.P. şi BAERNS, M., J.Catal. , **117**, 1989, p.258.
10. HUTCHINGS, G.J., WOODHOUSE, J.R. şi SCURREL, M.S., J.Chem.Soc., Faraday Trans. 1.**85**, nr.8, 1989 , p.2507.
11. TYLER, R.J. şi LUKEY, C.A., ACS Div. A Fuel Meeting New Orleans, **32**, nr.3, 1989, p.249.
12. HUTCHINGS, G.J., SCURREL, M.S. şi WOODHOUSE, J.R.W., Appl.Catal., **38**, 1988, p.157.
13. OSADA, Y., KOIKE, S., FUKUSHIMA, T., OGASAWARA, S., SHIKADA, T. şi IKARIYA, T., Appl. Catal., **59**, 1990, p.59
14. De BOY, J.M. şi HICKS, R.F., J.CHEM. Commun., 1988, p.982.
15. De BOY, J.M. şi HICKS, R.F., J.Catal., **113**, 1988, p.517
16. GAFFNEY, A.M., JONES, C.A., LEONARD, J.J. şi SOFRANKO, J.A., J.Catal., **114**, 1988, p.422.
17. OHTSUKA, Y., KUWABARA, M. şi TOMITA, A., Appl. Catal., **47**, 1989, p.307
18. ASHCROFT, A.T., CHEETAM, A.K., GREEN M.L., GREY, C.P. şi VERNON, P.D.F., J.Chem. Soc., Chem. Soc., Chem.Commun., 1989, p.1667
19. ZHANG, H.S., WANG , J-X, DRISCOLL, D.J . şi LUNSFORD, J.H., J.Catal., **112**, 1988, p.366
20. ROSS, J.A., KORF, S.J.VEEHOF, J.H.J., VAN OMMEN, J.G. şi ROSS, J.R.H., Appl. Catal., **52**, 1989, p.147
21. PENG, X.D., RICHARDS, D.A. şi STAIR, P.C., J.Catal., **121**, 1990, p.99.
22. PEIL, K.P., GOODWIN, J.G. şi MARCELIN, G., J.Phys Chem., **93**, 1989, p.5977.
23. LO, M-Y, AGARWAL, S.K. şi MARCELIN, G., J.Catal. **112**, 1988, p.168.
24. MIRO, E., SANTAMARIA, J. şi WOLF, E.E., J.Catal., **124**, 1990, p.451
25. EDWARDS, J.H. şi TYLER, R.J., Methane conversion, Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, 1988, p.395
26. WADA, S., TAGAWA, T. şi IMAI, H., Appl.Catal., **47**, 1989, p.277.
27. OTSUKA, K., KOMATSU, T. şi SHIMIZU, Y., Successful Design of Catalysts, Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, 1988, p.43.
28. TONG, Y., ROSYNEK, M.P. şi LUNSFORE, J.A., J.Phys.Chem., **93**, 1989, p.2896.
29. AHMED, S. şi MOFFAT, J.B., Appl.Catal, **54**, 1989, p.241.

DUMITRU OANCEA
DOMNINA RĂZUŞ
NICULAE I. IONESCU

Limite de explozie şi viteze normale de combustie în sistemul CH_4 / NH_3/ aer

C.Z.: 541.126

To establish the safety conditions during the catalytic production of HCN, the upper explosion limits of different CH_4/NH_3/air mixtures as well as the burning velocity of a representative mixture have been measured and reported.

Sistemul cercetat este utilizat în cadrul procedeului industrial Andrusov de obţinere a acidului cianhidric prin amonoxidarea metanului. Reacţia se realizează prin oxidare cu aer a unui amestec metan-amoniac pe catalizatori sub formă de sită de platină sau de aliaje platină-rodiu.

Reacţia principală este exotermă:

$$CH_4+NH_3+3/2O_2 = HCN+3H_2\,,\ \Delta H = -114\ kcal/\upsilon_j mol$$

şi are loc la temperatura de 1000 °C.

Atît amestecurile NH_3/aer cît şi cele CH_4/aer pot fi explozive.De asemenea, amestecurile ternare NH_3/CH_4/aer sînt explozive într-un domeniu apreciabil de concentraţii. Flăcările staţionare de acest fel au fost folosite pentru producerea acidului cianhidric ca variantă la procedeul catalitic [1].

Datele referitoare la explozivitatea sistemului CH_4/HN_3/aer sînt necesare în scopul stabilirii condiţiilor de siguranţă la pornirea şi la oprirea reactorului catalitic pentru formarea acidului cianhidric şi la calculul debitelor minime, care asigură evitarea fenomenului de întoarcere a flăcării.

Amestecul gazos, care se introduce în reactorul catalitic [2], conţine 11-12% vol amoniac, 12-13% vol metan şi 72-75% vol aer, compoziţie situată în afara limitelor de explozie.

Studiul literaturii a arătat că nu există date publicate privind limitele de explozie ale sistemului ternar NH_3/CH_4/aer. Datele din literatură, referitoare la amestecurile binare NH_3/aer şi CH_4/aer, sînt prezentate în tabelul 1.

Tabelul 1
LIMITE INFERIOARE ŞI SUPERIOARE DE EXPLOZIE IN SISTEMELE BINARE CH_4/AER ŞI NH_3/AER

Amestec	LIE(% vol)	LSE (% vol)
NH_3/aer	15,0; 15,3; 15,8	25,0; 25,7; 27,0
CH_4/aer	5,0	15,0

In literatură se menţionează dependenţa acestor limite de prezenţa umidităţii, de temperatură, de presiune şi de sursa de aprindere [3-7].

Considerînd aerul ca un component unic, amestecurile CH_3/NH_3/aer pot fi caracterizate ca amestecuri ternare. Explozivitatea amestecului ternar poate fi caracterizată prin utilizarea diagramelor Gibbs, în care LIE şi LSE se pot calcula aproximativ conform regulii lui Le Chatelier:

$$LIE = \frac{100}{\Sigma n_j/LI_j}\ ;\qquad LSE = \frac{100}{\Sigma n_j/LS_j} \quad (1)$$

unde:

j reprezintă - componenţii combustibili (j_{max}=2),

n_j procentele volumice ale componenţilor,

LI_j şi LS_j limitele inferioare şi superioare de explozie.

Utilizînd următoarele indicaţii din literatură: $LIE(CH_4/aer)=5\%$; $LSE(CH_4/aer)=15\%$; $LIE(NH_3/aer)=15\%$ $LSE(NH_3/aer)=27\%$ se pot calcula limitele superioare şi inferioare de explozie pentru diferite amestecuri NH_3/CH_4/aer conform ecuaţiilor (1).

Pentru unele sisteme ternare literatura semnalează abateri semnificative ale limitelor superioare de explozie determinate experimental faţă de cele calculate conform ecuaţiei (1).Pentru cîteva amestecuri ternare CH_4/NH_3/aer au fost

Dr. chim.DUMITRU OANCEA, Universitatea-Bucureşti. Facultatea de Chimie. Dr.chim. DOMNINA RĂZUŞ şi dr.chim. NICULAE I. IONESCU, Institutul de Chimie Fizică al Academiei Române.

Tabelul 2

LIMITE SUPERIOARE DE EXPLOZIE ALE UNOR AMESTECURI TERNARE CH_4/NH_3/AER. LA PRESIUNEA DE O ATMOSFERĂ ŞI TEMPERATURA DE 25°C

Amestec	$\%CH_4/\%NH_3$	LSE, % (experimental)	LSE, % (calculat)
1	0,20	23,6	23,8
2	0,53	21,6	21,1
3	1,00	17,6	19,3
4	1,93	15,6	17,7
5	5,33	14,9	16,1

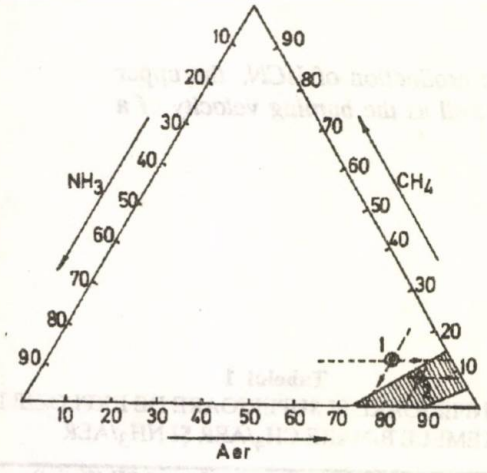


Fig. 1. Diagrama Gibbs pentru sistemul CH_4/NH_3/aer

1. amestec neexploziv utilizat în procedeul catalitic de fabricaţie a HCN: 12,5% CH_4; 12,5% NH_3; 75% aer; 2. amestec exploziv reprezentativ: 7,9% CH_4; 7,9% NH_3; 84,2% aer.

determinate limitele superioare de explozie cu ajutorul unei celule test utilizînd ca sursă de aprindere scînteia electrică inductiv-capacitivă.

Rezultatele sînt date în tabelul 2 împreună cu valorile calculate. Se observă că abateri semnificative au loc numai pentru amestecurile care conţin metan în exces.

Incercările de aprindere a diferitelor amestecuri ternare prin utilizarea unui filament de platină sau de platină-rodiu au arătat că, datorită efectului catalitic, chiar la temperaturi egale cu 1000 °C sistemul este stabil.

Domeniul de explozie al sistemului ternar CH_4/NH_3/aer este redat în figura 1 cu ajutorul unei diagrame Gibbs [8].

Tabelul 3

VITEZE NORMALE DE COMBUSTIE PENTRU DIFERITE AMESTECURI METAN/AMONIAC/OXIGEN [1]

Amestec	φ	$(CH_4)/(NH_3)$	v_n, cm/s
1	0,88	1,0	75,4
2	0,88	2,0	69,6
3	0,88	3,0	62,5
4	0,88	4,3	56,5
5	0,88	1,0	75,4
6	0,95	1,0	59,8
7	1,04	1,0	44,4
8	1,13	1,0	37,9
9	1,22	1,0	28,2

In diagramă sînt figurate amestecul neexploziv utilizat în reactoarele industriale şi amestecul exploziv, pentru care a fost determinată viteza normală de combustie necesară calculului debitelor minime, care asigură evitatea fenomenului de întoarcere a flăcării.

Selectarea amestecului exploziv reprezentativ, pentru care s-a determinat viteza normală de combustie, s-a făcut pe baza următoarelor date.

Pentru amestecurile $CH_4/NH_3/O_2$ datele raportate în literatură [1] şi redate ilustrativ în tabelul 3, arată că amestecurile cu viteze normale de combustie maximă au raportul stoiçhiometric $\varphi \leq 1$ şi raportul concentraţiilor $(CH_4)/(NH_3)$ apropiat de unitate, unde φ reprezintă raportul carburant/comburant raportat la raportul stoichiometric corespunzător:

$$\varphi = \frac{(CH_4) + (NH_3)}{(O_2)} \cdot 0,75 \qquad (2)$$

Pentru amestecurile cu aer, azotul are numai un efect diluant. Este de aşteptat că vitezele normale de combustie să fie mai mici, iar maximul să fie plasat în acelaşi domeniu de valori ale parametrilor φ şi $(CH_4)/(NH_3)$.

Au fost studiate 5 amestecuri CH_4/NH_3/ aer cu compoziţiile redate în tabelul 4.

Pentru fiecare amestec s-a determinat presiunea maximă de explozie şi timpul necesar atingerii acestui maxim, utilizînd o celulă de testare cilindrică, avînd diametrul egal cu înălţimea şi electrozii cu spaţiul de descărcare plasaţi în poziţie centrală. Variaţia presiunii a fost urmărită oscilografic folosind un traductor de presiune piezoelectric. Rezultatele sînt trecute în tabelul 5.

Tabelul 4

COMPOZIŢIA DIFERITELOR AMESTECURI CH_4/NH_3/AER PENTRU CARE S-AU DETERMINAT PROPRIETĂŢILE EXPLOZIVE

Amestec	$(CH_4)+(NH_3)$	(CH_4)	(NH_3)	$(CH_4)/(NH_3)$	φ
1	23,3	3,88	19,42	0,20	1,09
2	21,1	7,29	13,81	0,53	0,96
3	15,8	7,90	7,90	1,00	0,67
4	14,5	9,55	4,95	1,93	0,61
5	14,8	12,46	2,34	5,33	0,62

Tabelul 5

PRESIUNI MAXIME DE EXPLOZIE ŞI TIMPI MAXIMI DE EXPLOZIE PENTRU AMESTECURI CH_4/NH_3/AER

Amestec	$(CH_4)+(NH_3)$	P_o, torr	τ_{max}, ms	P_{max}/P_o
1	23,3	760	80	6,13
2	21,1	780	80	6,13
3	15,8	748	64	6,82
4	14,5	745	73	6,64
5	14,8	745	100	5,63

Datele experimentale ca şi modelele teoretice raportate în literatură arată că viteza normală de combustie este cu atît mai mare cu cît τ max este mai scurt şi cu cît raportul P_{max}/P_0 este mai mare. Ambii parametrii indică amestecul 3, avînd$\varphi = 0,67$ şi raportul $(CH_4)/(NH_3) = 1$ (identic cu raportul utilizat în amestecul industrial) ca avînd viteza de combustie maximă sau foarte apropiată de aceasta. In continuare, determinările vitezei normale de combustie au fost efectuate pentru acest amestec.

S-au determinat vitezele normale de combustie cu ajutorul relaţiei:

$$v_n = \frac{(1/3) \cdot (\frac{dx}{dt}) \cdot R_c (\frac{P_0}{P})^{1/\gamma_0}}{[1 - (1-x)(P_0/P)^{1/\gamma_0}]^{2/3}} \quad (3)$$

în care:

R_c este raza celulei (calculată în acest caz ca raza echivalentă a unei celule sferice care are un volum identic cu cel al celulei cilindrice utilizate);

P_0 - presiunea iniţială;

P - presiunea la timpul t corespunzător propagării exploziei;

γ_0 – coeficientul de compresie adiabatică a amestecului gazos iniţial;

x - fracţia de gaz, care a ars pînă la timpul t.

Pentru studiul iniţial al combustiei, cînd simetria flăcării este sferică, iar x are valori mici, se poate utiliza aproximaţia propusă de Lewis şi Elbe [9].

$$x = \frac{\frac{P}{Po} - 1}{K_a - 1} \quad (4)$$

unde K_a este coeficientul de creştere a presiunii în condiţii adiabatice:

$$K_a = (P_{max}/P_0)\ \text{adiabatic} \quad (5)$$

Valoarea acestui coeficient nu poate fi calculată termodinamic decît în ipoteza că procesul se desfăşoară în condiţii de echilibru, ceea ce nu este adevărat în cazul formării acidului cianhidric. Determinarea experimentală directă este imposibilă datorită piederilor termice inerente, care au loc pînă la atingerea presiunii maxime.

Pentru determinarea coeficientului K_a s-a utilizat o metodă propusă de autori şi publicată într-o lucrare anterioară [10].Aceasta se bazează pe înregistrarea simultană a curbei ΔP în funcţie de timp şi a derivatei acesteia $P = dP/dt$, care prezintă un minim la sfîrşitul exploziei, pentru o serie de amestecuri avînd aceeaşi compoziţie şi presiuni iniţiale diferite.

Datele experimentale obţinute pentru amestecul menţionat sînt trecute în tabelul 6.

In timp ce derivata $(dP/dt)_{max}$ dă indicaţii asupra severităţii exploziei, derivata $(dP/dt)_{min} = P_{min}$ este

Tabelul 6

P_o, torr	P_{max}, torr	$(dP/dt_{max} \cdot 10^{-5}$, torr.s^{-1}	$(dP/dt)_{min} \cdot 10^{-4}$ torr. s^{-1}
748	5098	4,41	6,62
680	4655	3,75	6,62
630	4305	4,41	6,62
590	3928	3,31	6,62
563	3788	3,53	6,62

Tabelul 7

CARACTERISTICILE CURBEI PRESIUNE-TIMP PENTRU AMESTECUL CH_4/NH_3/AER CU $(CH_4)/(NH_3) = 1$ ŞI $\varphi = 0,67$ LA $P_0 = 748$ TORR ŞI $T_0 = 298$ K

Nr.	t, ms	P torr $_{exp}$	$(\Delta P)^{1/3}$	P torr $_{calc}$
1.	0	748	4,21	748
2.	22	825	4,93	826
3.	24	863	5,48	862
4.	26	913	6,08	908
5.	28	917	7,21	965
6.	30	1123	8,07	
7.	32	1273	9,65	
8.	34	1648	10,62	
9.	36	1948	11,63	

utilizată la determinarea coeficientului K_a pe baza ecuaţiei de regresie liniară:

$$\frac{P_{max}}{P_{min}} = K_a \frac{Po}{P_{min}} + \alpha \quad (6)$$

Cu ajutorul datelor din tabelul 6 şi utilizînd ecuaţia (6) s-a determinat $K_a = 7,14$ - valoare necesară calculului vitezelor normale de combustie.Pentru acelaşi amestec au fost analizate curbele presiune-timp, din care au fost extrase valorile necesare calculului vitezei normale de combustie. In tabelul 7 sînt redate rezultatele pentru presiunea iniţială $P_0 = 748$ torr împreună cu mărimile necesare calculelor ulterioare.Datorită erorilor de citire de pe curbă, care se amplifică în operaţia de derivare, datele au fost fitate după o ecuaţie de forma:

$$\Delta P = \alpha \cdot (t - q)^3 \quad (7)$$

sau

$$\Delta P^{1/3} = \alpha^{1/3} t - \alpha^{1/3} \cdot q \quad (7')$$

Valorile calculate ale presiunii sînt date în ultima coloană. Coeficienţii de compresie adiabatică au fost calculaţi pe baza datelor din literatură, conform ecuaţiei:

$$\gamma_0 = \frac{\Sigma y_i C_{P,i}}{\Sigma y_i C_{V,i}} \quad (8)$$

unde y_i sînt fracţiile molare, iar $C_{P,i}$ şi $C_{V,i}$ sînt căldurile molare la presiune sau volum constant. Utilizînd valorile din literatură se obţine $\gamma_0 = 1,380$.

Pentru calculul vitezei normale de combustie este necesară cunoaşterea derivatei dx / dt. Lucrările publicate în literatură [9] arată că pentru studiul iniţial al exploziei funcţia $x^{1/3}$ este liniară în raport cu timpul:

$$x^{1/3} = a^{1/3} . (t - b) \qquad (9)$$

Din regresia liniară $x^{1/3}$ în raport cu timpul se obţin parametrii *a* şi *b*. Derivata *dx /dt* se calculează ulterior sub forma [11]:

$$\frac{dx}{dt} = 3a(t-b)^2 \qquad (10)$$

Pentru sistemul discutat s-a obţinut :

$$\frac{dx}{dt} = 1,663 .10^4 (t-7,57)^2 \qquad (10')$$

Cu aceste valori şi cu cele corespunzătoare unui amestec pentru care presiunea iniţială a fost $P_0 = 563$ torr, s-au calculat vitezele normale de combustie, care au fost trecute în tabelul 8.

Tabelul 8

VITEZELE NORMALE DE COMBUSTIE PENTRU AMESTECUL REPREZENTATIV CH_4/NH_3/AER

Nr.	P_0, torr	t, ms	x	r_f cm	dx/dt	V_n, cm/s
1	748	0	0,0000	0,00	0,000	-
2	826	22	0,0167	1,51	3,463	19,09
3	862	24	0,0244	1,70	4,490	19,09
4	908	26	0,0342	1,87	5,649	18,00
5	965	28	0,0464	2,04	6,942	18,87
6	563	0	0,0000	0,00	0,000	-
7	640	20	0.0219	1,64	4,211	19,28
8	647	22	0,0316	1,83	5,352	19,05
9	715	24	0,0432	2,00	6,629	18,95
10	766	26	0,0577	2,16	8,044	18,76
11	826	28	0,0748	2,30	9,695	18,60
12	898	30	0,0953	2,44	12,086	19,67

In acelaşi tabel au fost trecute şi razele flăcării r_f calculate cu ajutorul relaţiei:

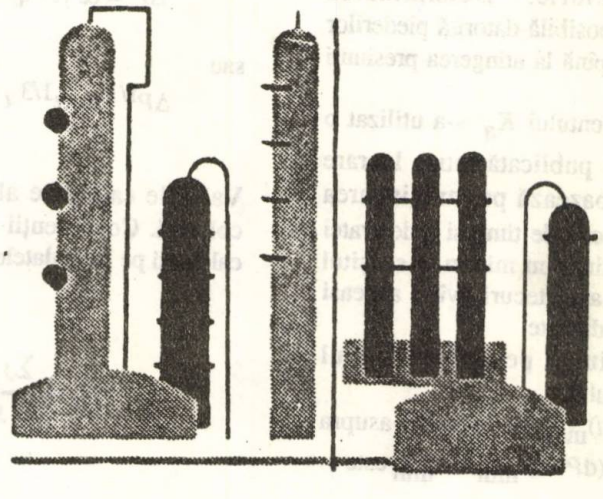
$$r_f = R_c [1-(1-x) (Po/P)^{1/\gamma_0}]^{1/3} \qquad (11)$$

Valorile obţinute arată că raza flăcării a fost mai mică decît raza sferei înscrise în celula cilindrică, avînd diametrul egal cu înălţimea (Ø= *h* =6cm), iar fracţia de gaz reacţionat este sub 0,1.

Viteza normală de combustie v_n =(19,0± 1,5) cm/s este mai mică decît valoarea corespunzătoare amestecului , care conţine aceeaşi cantitate de metan în aer (7,9%), v'_n= 28,3 cm/s [12],ceea ce arată că amoniacul are un efect inhibitor asupra vitezei de propagare a flăcării în acord cu indicaţiile din literatură, care arată că flăcările NH_3/aer sînt foarte lente [13].

Bibliografie

1. GUIBET, J.C. şi VAN TIGGELEN, A., Rev.Inst.Français Pétrole, **18**, 1963, p.1284
2. BLAGA, A., POPESCU, M. şi STROESCU, M., Tehnologia Chimică Generală şi Procese Tip, Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1983, p.286
3. PIETERS, H. şi HOVERS, J., RIETVELD, B. Fuel, **26**, 1947, p.80
4. JONES, E. şi KERR, J.C., J. Soc.Chem.Ind., **68**, 1949, p.31
5. CLARKE, R.M. şi WRIGHT, G.F., Can.J.Technol., **33**, 1955, p.161
6. BANIK, E., Explosivstoffe, **5**, 1957, p.29
7. POMPOWSKI, T. şi TARASIEWICZ, W., Przemysl Chem., **44**, 1965, p.24
8. OANCEA, D., RĂZUŞ, D. şi IONESCU, N.I., Conferinţa de Chimie şi Inginerie Chimică, 25-26 octombrie, Bucureşti, 1991
9. LEWIS, B. şi von ELBE, G., Combustions, Flames and Explosions of Gases Academic Press, 1961
10. OANCEA, D., GOŞA, V., IONESCU, N.I. şi POPESCU, D., Rev.Roum.Chim., **30**, 1985, p.767
11. POPESCU, D., OANCEA, D., GOŞA, V., IONESCU, N.I. şi ALBU, B., Rev.Roum.Chim., **29**, 1984, p.253
12. GIBBS, G.J.şiCALCOTE, H.F., J.Chem.Engng., **4**, 1959, p.226
13. VAN WONTERGHEM şi VAN TIGGELEN, A., Bull.Soc.Chim.Belg. **64**, 1955, p.99



RODICA-MARIANA ION
CRISTINA MANDRAVEL

Efectul 2,4,6-nitrofenolului asupra reacţiei de fotodegradare a tetranaftilporfirinei

C.Z. : 541.14 : 547.564.3

The nature of the association between the porphyrins and different hydroxylated compounds is a major aspect in the explanation of porphyrins proprieties in biological systems.
The reaction between 2, 4, 6-nytrophenol (2, 4, 6-NF) and tetranphtylporfirine (TNP), are studied by means of different spectroscopical methods (UV, VIS, IR). Also, the effect of 2, 4, 6-NF on the photodegradation reaction of TNP, are studied.
Some aspects about the hydrogen bond between TNP and 2, 4, 6-NF the equilibrium constants of this reaction, and the impossibility of dimerisation for TNP, are related in this paper.

După cum se cunoaşte, porfirinele în prezenţa oxigenului atmosferic şi prin iradiere cu radiaţie luminoasă, suportă o reacţie de fotodegradare care duce la compuşi chimici cu structură şi proprietăţi total diferite [1-3]. Recent s-a observat că prezenţa în soluţie a unor substanţe cu grupuri de tipul NO_2, OH (fie din solvent, fie din alte substanţe adăugate în sistemul de reacţie), conduc la o anumită fotostabilizare a macrociclului porfirinic [4]. La baza mecanismului de fotostabilizare se află formarea complecşilor cu legături de hidrogen [5].

$$R\text{-}OH + N< \rightleftharpoons R\text{-}OH.....N< \rightleftharpoons RO....HN$$

Proprietatea caracteristică a legăturii de hidrogen de acest tip, constă în existenţa unui transfer de protoni la echilibru. Asemenea legături de hidrogen sînt uşor polarizabile şi aceasta este indicată prin absorbţia din domeniile vizibil şi infraroşu [6, 7].

Scopul acestei lucrări îl constituie studierea reacţiei de fotodegradare a tetranaftilporfirinei în prezenţa 2, 4, 6 nitrofenolului, formarea complecşior cu legături de hidrogen între porfirină şi nitrofenol, calculul constantei de echilibru pentru această reacţie, dar şi studiul procesului de dimerizare pentru această porfirină.

Partea experimentală

Materiale

Tetranaftilporfina (TNP), s-a preparat şi purificat în laborator, după metodele prezentate de literatură [8].

2, 4, 6 Nitrofenolul (2, 4, 6-NF), de provenienţă Fluka, s-a utilizat după o prealabilă sublimare sub vid la 100 °C.

Ca solvenţi de lucru, s-au utilizat: benzenul (reactivul), liber de tiofen şi uscat pe sodiu metalic şi clorura de metilen, uscată pe site moleculare (~ 5 Å).

Condiţii de iradiere

Pentru experimentele de iradiere s-a utilizat o lampă cu vapori de mercur, de presiune (125 W), tip ROMLUX.

Soluţiile de porfirină de concentraţie 10^{-5} M, au fost iradiate în celule de sticlă cu grosimea de strat 1 cm, prevăzute cu agitare magnetică şi prevăzute cu termostatare (25°C).

Masurători spectroscopice

Spectrele UV-VIS s-au înregistrat cu un spectrofotometru SPECORD M400 cu microprocesor (Carl Zeiss Jena).

Spectrele IR s-au înregistrat cu ajutorul unui spectrofotometru SPECORD M 80, Carl Zeiss Jena, utilizînd cuve KBr cu grosime de strat 0, 1 mm.

Constantele de echilibru ale reacţiei dintre 2, 4, 6-NF şi TNP s-au calculat cu ajutorul unui program de calcul rulat pe un calculator ATARI PC-AT 286, utilizînd următoarea formulă de calcul:

$$K\,[H^+] = \frac{E_0 - E^{\lambda}}{E^{\lambda}}$$

unde:

K este constantă de echlibru:

$[H^+]$ - concentraţia de ioni $[H^+]$, dedusă din concentraţia de acid;

Chim.RODICA- MARIANA ION, ZECASIN S.A. - Bucureşti
Prof.dr. CRISTINA MANDRAVEL, Universitatea Bucureşti. Facultatea de Chimie.

$E\lambda$ -absorbanta soluţiei la diferite concentraţii $[H^+]$;
E_0 -absorbanta soluţiei iniţiale.

Configuraţia spaţială a TNP, s-a construit pe calculator cu ajutorul unui program propriu de calcul.

Rezultate şi discuţii

Modificările spectrale ale TNP survenite prin adăugarea unor concentraţii diferite de 2,4,6-NF la o soluţie benzenică 10^{-5}M de TNP, sînt vizualizate în figura 1.

Din analiza acestei figuri, se observă unele deplasări spre lungimi de undă mari ale benzilor de absorbţie din vizibil, şi de asemenea, se observă unele puncte izosbestice (500,560,585,600).Toate acestea constituie dovada că la această concentraţie de TNP, apar deja fenomenele de asociere.

La lungimea de undă 660 nm, absorbţiile TNP

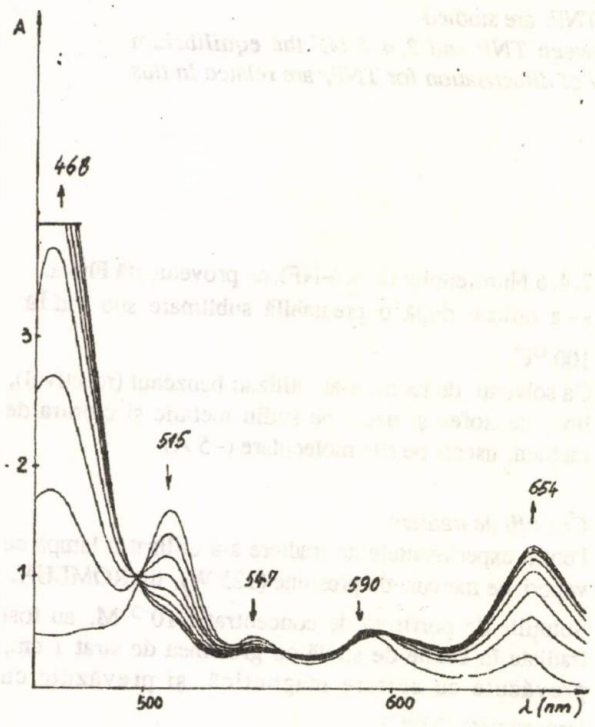


Fig.1. Modificările spectrale ale TNP 10^{-5} M în benzen la titrarea cu diferite volume de 2,4,6-NF ($\Delta V=10$ µl).

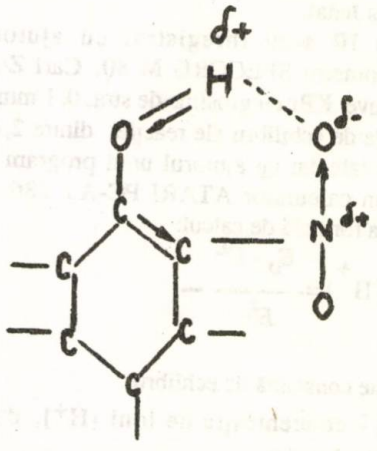


Fig.2. Distribuţia electronică π la nivelul oxigenului fenolic în molecula de 2,4,6-NF

corespund formelor protonate ale acestei porfirine şi aceasta este o bună supoziţie în favoarea formării complexului TNP-2,4,6-NF.

Datorită prezenţei grupele OH din 2,4,6-NF, nucleul

$$nArOH + TNP \overset{K_1}{\lessgtr} (ArOH)_n \ldots\ldots TNP \overset{K_2}{\lessgtr}$$

(A)

$$(ArO^{\delta-}) \ldots\ldots H_n^{\delta+} \quad TNP$$

(B)

benzenic prezent în această substanţă devine activ pentru formarea unui complex încărcat electric, aşa cum a observat şi Gouterman [9].

Prezenţa speciilor încărcate electric în aceste sisteme, s-a verificat prin măsurători de conductivitate [6].

Factorii electronici şi sterici sînt hotărîtori în explicarea acestei legături de hidrogen delocalizată [10]. Prezenţa grupelor NO_2 în poziţiile orto, para, duc la o creştere a conjugării electronice π între grupa OH şi ciclu, deci depăşesc bariera rotaţională a legăturii C-OH. Aceasta denotă o aciditate ridicată a 2,4,6-NF, datorită rigidităţii grupei OH. Efectul substituentului o-NO_2 este de a redistribui sarcina electronică π la nivelul atomului de oxigen, după cum se observă în figura 2.

De aici rezultă o creştere atît a puterii donoare π a grupei OH, cît şi o abilitate de acceptare π a grupei NO_2.

Celălalt electron cu grupa acceptoare în poziţiile orto sau para va putea întări redistribuţia electronilor în scopul creşterii abilităţii donoare de electroni a grupei OH [11].

Măsurători identice s-au realizat în diclormetan, iar modificările spectrale survenite în spectrul TNP, sînt prezentate în figura 3.

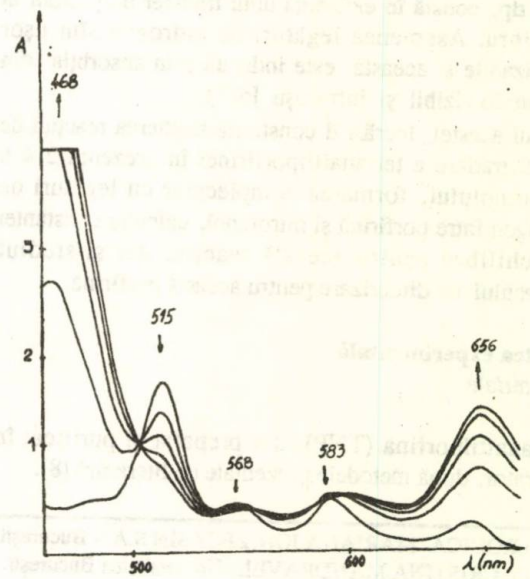


Fig.3. Modificările spectrale ale TNP 10^{-5}M în diclormetan, la titrarea cu 2,4,6-NF(Δ V=10 µl).

Este de remarcat faptul că adăugarea graduală a 2,4,6-NF la soluţia de porfirină, induce efecte hipercrome mult mai intense ca în soluţia benzenică. Creşterea absorbantei în domeniul formelor protonate ale TNP, la interacţia cu 2,4,6-NF, presupune o interacţie între perechea de electroni de nelegătură de la azoţii piroleninici din porfirină şi gruparea OH fenolică [12].

Diferenţa dintre valorile pKa ale 2,4,6-NF (pKa=0,38)[13], şi ale TNP (pK_1 =4,36, pK_2 =3,82) [14], constituie un argument în plus pentru această ipoteză.

Unele porfirine există în soluţie ca bază liberă sau diacid şi numai în anumite condiţii ca specie monoacidă [13]. Dacă speciile porfirinice diacide prezintă o conformaţie neplanară remarcabilă a scheletului porfirinic [14], porfirinele baze libere prezintă o conformaţie ceva mai puţin distorsionată, aşa cum este cazul TPP. Totuşi în tetranaftilporfirina bază liberă, grupele naftil sînt foarte

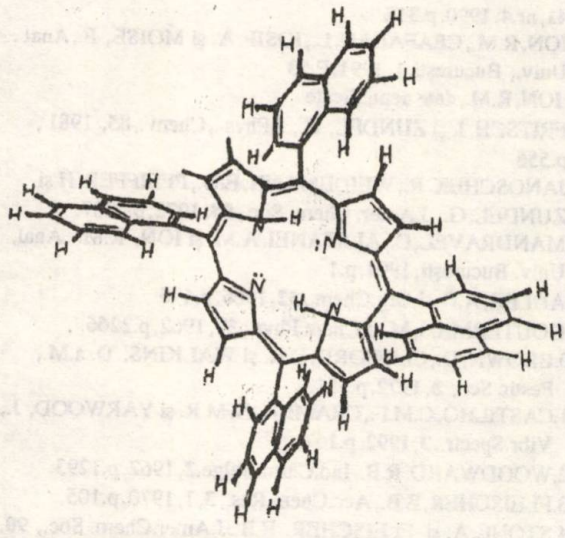


Fig. 4. Conformaţia spaţială a TNP

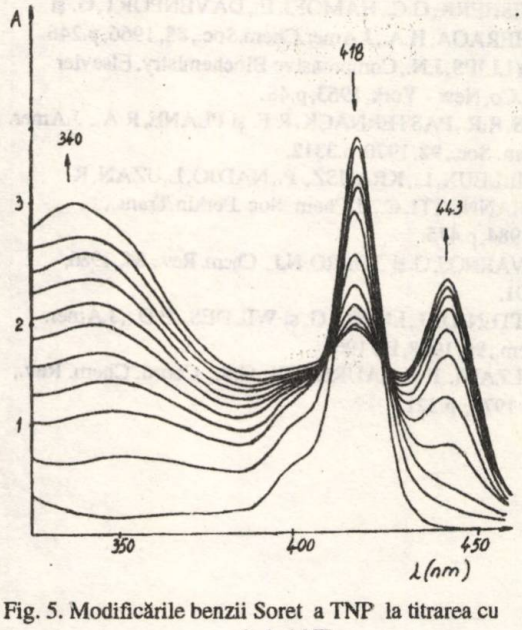


Fig. 5. Modificările benzii Soret a TNP la titrarea cu 2,4,6-NF

distorsionate faţă de planul molecular al porfirinei (fig.4) [15].

Cînd soluţia de porfirină este titrată cu 2,4,6-NF la pH sub 6,5, spectrul se modifică puternic, astfel că banda Soret se deplasează de la 418 nm la 340 nm (fig.5).

Această deplasare poate fi atribuită protonării unuia din atomii de azot din interiorul ciclului porfirinic. Sub pH= 3 devine predominantă o nouă bandă Soret (443 nm), a cărei intensitate creşte cu scăderea valorii pH şi atinge un maxim la pH 1,5. Spectrul în domeniul vizibil la pH 1,5 prezintă două picuri la banda Soret, ceea ce constituie o dovadă a existenţei speciei diprotonate [16].

După cum se cunoaşte, porfirinele cationice nu agregă în soluţie [17], deoarece centrii pozitivi de la periferie cauzează delocalizarea electronilor π, care este mult mai difuză pe suprafaţa moleculei. Deoarece, în experimentele noastre, pH a variat între 7 şi 3,5, în domeniu de pH există prezentă în soluţie specia monocationică, care induce o distorsiune a macrociclului, ceea ce favorizează ulterior realizarea complexului 2:1 între 2,4,6-NF şi TNP. Mai mult de atît, prezenţa formei protonate a acestei porfirine nu favorizează auto- asocierea [18].

Pentru TPP, dimerizarea a fost deja demonstrată [19]. Acest dimer a fost descris ca fiind format prin intermediul legăturilor de hidrogen intermoleculare între atomii de azot pirolici de la o moleculă şi cei piroleninici de la altă moleculă. In cazul TNP, deoarece această moleculă are o structură mai distorsionată, dimerizarea nu are loc chiar la concentraţii foarte mari şi în diclormetan.

O altă dovadă în sprijinul celor afirmate, o constituie dispariţia din spectrul IR a benzii de vibraţie valenţială υ_{NH} (la 3350 cm^{-1}), atunci cînd concentraţia de 2,4,6-NF variază de la 0,1 la 0,01 M, deci numai în

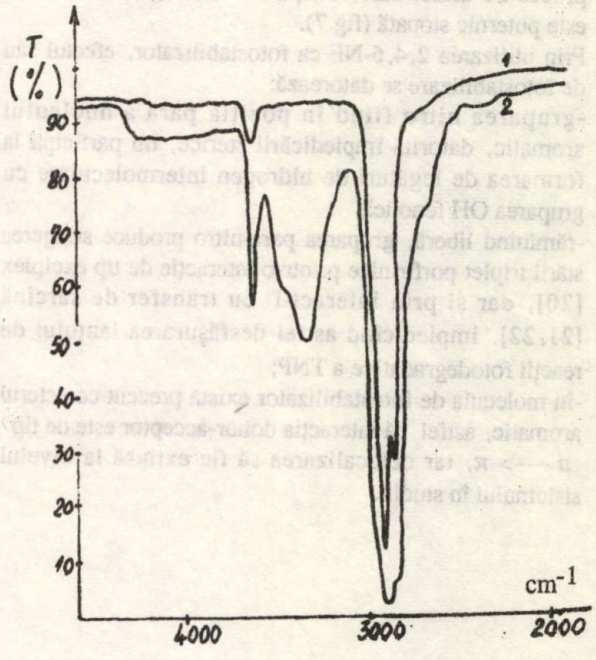


Fig. 6. Spectrul IR al TNP(2) şi al complexului TNP+ 2,4,6-NF(1)

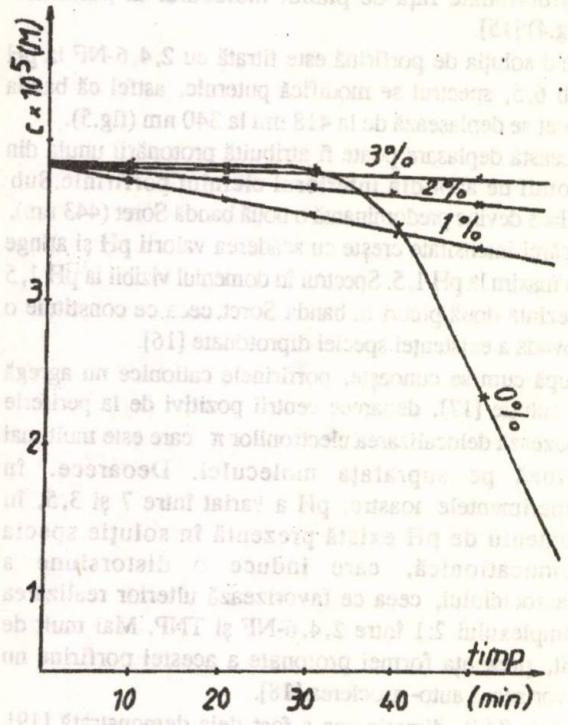


Fig.7. Variaţia concentraţiei TNP în cursul reacţiei de fotodegradare în prezenţa 2,4,6 - NF

domeniul de *p*H 7-3,5, în deplină concordanţă cu datele de literatură [14] (fig.6).

Acest rezultat arată formarea unei legături de hidrogen, care se formează între oxigenul fenolic şi gruparea N-H pirolic din interiorul ciclului porfirinic $2<pK_3<7$.

In aceste condiţii, cunoscînd că în prezenţa 2,4,6-NF, TNP există ca specie monocationică, fără a suferi un proces de dimerizare, reacţia de fotodegradare a TNP este puternic stopată (fig.7).

Prin utilizarea 2,4,6-NF ca fotostabilizator, efectul său de fotostabilizare se datorează:

-gruparea nitro fiind în poziţia para a nucleului aromatic, datorită împiedicării sterice, nu participă la formarea de legături de hidrogen intermoleculare cu gruparea OH fenolică;

-rămînînd liberă, gruparea para-nitro produce stingerea stării triplet porfirinice printr-o interacţie de tip exciplex [20], dar şi prin interacţii cu transfer de sarcină [21,22], impiedicînd astfel desfăşurarea lanţului de reacţii fotodegradative a TNP;

-în molecula de fotostabilizator există prezent caracterul aromatic, astfel că interacţia donor-acceptor este de tip $n \longrightarrow \pi$, iar delocalizarea să fie extinsă la nivelul sistemului în studiu.

Concluzii

In urma reacţiei dintre TNP şi 2,4,6-NF, se constată că:

-studiul acestei reacţii constituie încă o dovadă a inexistenţei procesului de dimerizare pentru TNP;

-pe domeniul de *p*H 7-3,5, se poate evidenţia formarea monocationului derivat de la TNP;

-prin formarea complexului (2:1) 2,4,6-NF-TNP, apare fotostabilizarea TNP, datorită blocajului perechilor de electroni de la atomii de azot pirolici;

-la o concentraţie de numai 1% ($4x10^{-2}$ M), apare o vizibilă reducere a vitezei de fotodegradare a TNP, ceea ce este deosebit de important pentru fotostabilizarea porfirinelor utilizate în procesele de conversie şi stocare a energiei solare.

Bibliografie

1.ION, R.M., TEODORESCU, L ,MANDRAVEL, C., VOLANSKI, E. şi HILLEBRAND , E., Rev., Chim., (Bucureşti), **41**, nr. 1990, p.129

2.TEODORESCU, L., şi ION, R.M., Rev.Chim., (Bucureşti) **41**, nr.4, 1990, p.312

3.ION, R.M., CEAFALĂU, L., IOSIF, A. şi MOISE, F., Anal . Univ., Bucureşti, **1**, 1991, P.53

4. ION, R.M., date nepublicate

5.FRITSCH, J. şi ZUNDEL, G., J.Phys ., Chem ., **85**, 1981 , p.556

6.JANOSCHEK, R., WEIDEMANN, E.G., PFEIFFER, H.şi ZUNDEL, G., J.Amer. Chem .Soc., **94**, 1972, p.2387

7.MANDRAVEL, C., ALSTANEI, A.M. şi ION, R.M. , Anal, Univ. Bucureşti, 1991, p.1

8.ADLER, A.D., J.Org.Chem., **32**, 1966, p.476

9.GOUTERMAN, M., J.Chem.Phys., **37**, 1962, p.2266.

10.BROWN, D., CLIFFORD, D.R. şi WALKINS, D. a.M., Pestic Sci., **3**, 1972, p.551.

11.CASTILHO, C.M.F., CRAMPTON, M.R. şi YARWOOD, J., Vibr.Spectr., **3**, 1992, p.167.

12.WOODWARD, R.B., Ind.Chim.Belge.**2**, 1962, p.1293.

13.FLEISCHER, E.B., Acc.Chem.Res., **3**, 1, 1970, p.105.

14.STONE, A. şi FLEISCHER, E.B., J.Amer.Chem. Soc., **90**, nr.11, 1968, p.2735.

15.ION, R.M., date nepublicate

16.KRESHERK, G.C., HAMORI, E., DAVENPORT, G. şi SCHERAGA, H.A., J.Amer.Chem.Soc., **88**, 1966, p.246.

17.PHYLLIPS, J.N., Comprensive Biochemistry, Elsevier Pub.Co, New - York, 1963, p.48.

18.DAS, R.R., PASTERNACK, R.F. şi PLANE, R.A., J.Amer. Chem. Soc., **92**, 1970, p.3312.

19.GUILLEUX, L., KRAUSZ, P., NADJO, L.UZAN, R şi GIANNOTTI, C., J.Chem .Soc .Perkin.Trans., II, 1984, p.475.

20.KAVARNOS, G. şi TURRO, N.J., Chem. Rev., **86**, 1986, p.401.

21.WITTEN, D.G., LOPP, I.G. şi WILDES, P.D. , J.Amer. Chem., **90**, 1968, P.7196.

22.BALZANI, F.şi LAURENCE, G.S., Coord. Chem. Rev., **15**, 1975, p.321.

SILVIU JIPA
TANŢA SETNESCU
RADU SETNESCU
CONSTANTIN CAZAC
ION MIHALCEA

Evaluarea eficacităţii unor antioxidanţi fenolici în PEjd prin metoda oxiluminescenţei

C.Z. : 678.742.2

Oxyluminescence is an interesting tool to study the reactivity of different antioxidants towards the free RO_2 radicals which are implied in the oxidative processes of different polymeric materials. In the present paper we have applied the oxyluminescence method for the characterization of the efficiency of some commercial phenolic antioxidants in LDPE. The values of the induction periods and oxidation rates revealed a superior antioxidant efficiency of the antioxidants Irganox-1010, Santonox-R and Etanox-330.

Oxiluminescenţa se defineşte ca emisie de lumină de intensitate scăzută, care însoţeşte procesul de oxidare a unui substrat de natură organică. Pînă în prezent nu s-a impus o denumire unitară a acestui fenomen. Astfel, Ashby [1], Schard şi Russell [2] şi numeroşi alţi autori folosesc termenul de oxiluminescenţă. Acelaşi fenomen este întîlnit şi sub denumirea de chemiluminescenţă [3], termochemiluminescenţă [4], analiză fototermică [5], sau simplu emisie de lumină [6].

Este unanim acceptat că emisia de oxiluminescenţă se datorează fosforescenţei stării de triplet a grupării carbonil rezultată în timpul oxidării substratului :

$$R' - \underset{\underset{O^*}{\|}}{C} - R'' \rightarrow R' - \underset{\underset{O}{\|}}{C} - R'' + (h\upsilon)_{OL}$$

Nu există încă un consens asupra reacţiilor responsabile pentru formarea cetonei, în stare excitată. Mulţi cercetători consideră reacţia bimoleculară de terminare a radicalilor peroxidici ca o sursă de formare a cetonei în starea de triplet. Această reacţie este o disproporţionare avînd ca intermediar un tetraoxid :

$$2R'R''CHOO \rightarrow R'R''CHOOOOCHR'R'' \rightarrow \rightarrow R'R''\underset{\underset{O^*}{\|}}{C}(S_0, S_1, T_0) + R'R''CHOH + O_2$$

$$R'R''\underset{\underset{O^*}{\|}}{C}(S_1, T_0) \rightarrow R'R''\underset{\underset{O}{\|}}{C}(S_0) + h\upsilon$$

Un alt mod de formare a carbonilului excitat îl reprezintă termoliza hidroperoxizilor, în care o grupare alchil are un hidrogen în poziţia alfa :

$$R'R''CHOOH \rightarrow \left[R'R''\dot{C}HO\,\dot{O}H \right] \rightarrow R'R''\underset{\underset{O^*}{\|}}{C}(S_0, S_1, T_0) + H_2O$$

$$R'R''\underset{\underset{O^*}{\|}}{C}(S_1, T_0) \rightarrow R'R''\underset{\underset{O}{\|}}{C}(S_0) + h\upsilon$$

Deşi nu există încă o unanimitate în privinţa mecanismului emisiei de oxiluminescenţă, folosirea acestei tehnici de investigare poate furniza informaţii valoroase asupra degradării termooxidative a polimerilor. Durata de viaţă a unui material polimeric, în condiţii date de solicitare termică, este marcant influenţată de eficacitatea antioxidantului utilizat. Metoda oxiluminescenţei s-a dovedit utilă în evaluarea eficacităţii de protecţie a multor tipuri de antioxidanţi [7-11].

În această lucrare se studiază eficacitatea unor antioxidanţi fenolici comerciali în protecţia antioxidativă a polietilenei de joasă densitate (PEjd), utilizînd un oxiluminograf de construcţie proprie.

Dr. Chim. SILVIU JIPA, chim. TANŢA SETNESCU, chim. RADU SETNESCU şi dr.ing.CONSTANTIN CAZAC, Institutul de Cercetare şi Proiectare pentru Electrotehnică Bucureşti. Conf.dr.ION MIHALCEA, Universitatea Bucureşti. Facultatea de Chimie

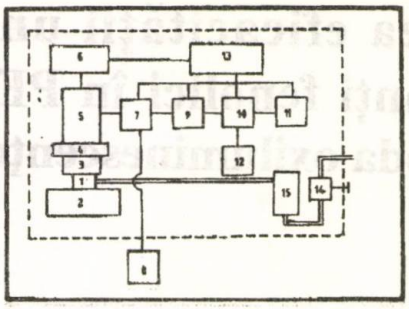


Fig.1. Schema bloc a oxiluminografului OC-91

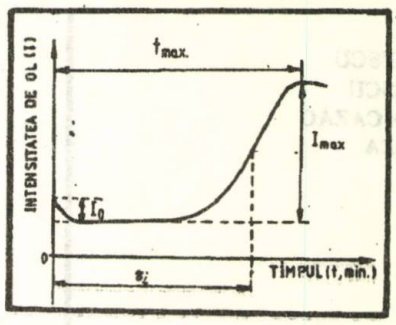


Fig. 3. Oxiluminograma tipică a unei probe înregistrată în regim izoterm

Partea experimentală

Figura 1 prezintă schema-bloc a oxiluminografului OC-91 conceput şi realizat la ICPE Bucureşti. Proba de polimer *1* este încălzită în regim izoterm cu blocul de termostatare *2*, emisia de oxiluminescenţă traversînd ghidul optic *3* şi, prin obturatorul *4*, cade pe fotocatodul fotomultiplicatorului *5* care, fiind alimentat cu înaltă tensiune de la sursa stabilizată *6*, realizează conversia lumină-curent. Semnalul electric este convertit în tensiune şi este prelucrat analogic de un amplificator electrometric *7*, care asigură adaptarea impedanţelor, integrarea şi amplificarea cu o constantă dată, furnizînd un semnal proporţional pentru acţionarea unui potenţiometru înregistrator *8*. Semnalul analogic de la ieşirea amplificatorului *7* este convertit în informaţie digitală cu ajutorul unui convertor analog-numeric *9* şi, printr-un circuit secvenţial *10*, este aplificat la intrarea unui bloc de numărare-afişare *11*. Sincronizarea sistemului de măsurare este realizată cu un circuit de ceas *12*, care asigură şi afişarea timpului real. Toate blocurile funcţionale sînt alimentate cu energie electrică de la un bloc *13*, care asigură toate tensiunile stabilizate necesare. Proba de polimer se purjează cu gaz în timpul experimentului, debitul de gaz putînd fi reglat cu robinetul *14* şi observat cu un indicator de debit 15. Aspectul general al oxiluminografului OC-91, utilizat în prezenta lucrare, este ilustrat în fotografia din figura 2.

Experimentul de înregistrare în timp a emisiei izoterme de oxiluminescenţă conduce la obţinerea unei curbe de formă sigmoidală (fig.3), pe care se pot distinge următoarele stadii ale oxidării :

Fig.2. Aspectul general al oxiluminografului OC-91

- *perioada de inducţie* (τ_i): proba nu emite practic lumină, oxidarea este foarte redusă, iar acumularea de peroxizi este lentă;
- *stadiul de accelerare* : este un stadiu autocatalitic caracterizat de o creştere explozivă a intensităţii de oxiluminescenţă datorită acumulării peroxizilor în probă, care catalizează în continuare oxidarea. Viteza maximă de oxidare(*Vox*) se află la punctul de inflexiune al curbei sigmoidale, iar concentraţia maximă de peroxid acumulat în probă corespunde intensităţii maxime de oxiluminescenţă (I_{max});
- *stadiul de decelerare* : după atingerea maximului de oxiluminescenţă se instalează un nivel staţionar, sau are loc o scădere a intensităţii de emisie, care corespunde unei decelerări a vitezei de oxidare. Scăderea vitezei de oxidare în această etapă se datorează reducerii permeabilităţii la oxigen a suprafeţei exterioare a probei oxidate, formării unor produşi care inhibă oxidarea prin reacţie cu purtătorii de lanţ sau descompunerii neradicalice a peroxizilor.

Intensitate a de oxiluminescenţă a probelor analizate s-a exprimat sub formă de emisie specifică în unităţi relative pe gram.Pentru compararea probelor s-au folosit ca parametri cinetici de oxidare mărimile τ_i, *Vox* şi I_{max} definite anterior.

Tabelul 1 prezintă antioxidanţii folosiţi la stabilizarea PEjd şi evaluaţi prin metoda oxiluminescenţei. Antioxidanţii au fost înglobaţi în PEjd (sortul K322 Brazi) la concentraţia de $1,36 \times 10^{-3}$ mol/kg.

Pentru măsurarea semnalului de oxiluminescenţă s-au folosit probe sub formă de tabletă cu masa de 0,25 g şi grosimea de 1,3 mm. Probele au fost ştanţate din plăci obţinute prin presare. Pe întreaga durată a înregistrării emisiei de oxiluminescenţă (165^0C) s-a folosit un jet de aer cu debitul de 70 l/h.

Pentru analiza eficacităţii de protecţie a antioxidanţilor studiaţi s-au folosit parametrii-activitatea relativă *(Ar)*, stabilitatea relativă (*Sr*) şi intensitatea relativă de oxiluminescenţă(*Ir*), definiţi astfel :

$$Ar = \frac{\tau_i^S - \tau_i^0}{\tau_i^E - \tau_i^0}$$

unde :

τ_i^S este perioada de inducţie a probei stabilizate;

τ_i^0 - perioada de inducţie a probei nestabilizate;

Tabelul 1

ANTIOXIDANŢII UTILIZAŢI LA STABILIZAREA PEjd ŞI EVALUAŢI PRIN METODA OXILUMINESCENŢEI

Denumirea chimică	Denumirea comercială	Tipul structurii chimice	Masa molecu-lară, g/mol	Simbol folosit în lucrare
2,6-di-tertbutil-4-metil fenol	Topanol-OC	alchil fenol	220	F1
2,2'-metilen-bis (4-metil--6-tert buti fenol)	Cyanox-2246	alchili-den bis-fenol	340	F2
2,2'-metilen-bis (4-metil-6-tert butil fenol)	Santowhite PC	alchili-den bis-fenol	340	F3
4,4'-tio-bis (3-metil-6-tert butil fenol)	Santonox R	tiobis--fenol	358	F4
4,4'-tio-bis (6-tertbutil-o-crezol)	Antioxi-dant-736	tiobis-fenol	358	F5
2,2'-tio-bis (4-metil-6-tertbutil fenol)	Irganox 1081	tiobis-fenol	358	F6
4,4' - metilen-bis(2,6-di-tert butil fenol)	Ionox 220	alchili-den bis-fenol	424	F7
2,4-bis(n-octilio)--6-(4-hidroxi-3,5-di-tertbutil anilina)-1,3,5-triazina	Irganox 565	amino-fenol	524	F8
octodecil 3-(3',5'-di-tertbutil-4'-hidroxifenil)-propionat	Irganox 1076	hidroxi-fenil propionat	530	F9
1,1,3-tris(5-tert butil-4-hidroxi-2 metilfenol)	Topanol CA	compus hidroxi benzilic	544	F10
1,3,5-trimeti-2,4,6-tri(3,5-di-tertbuti-4-hidroxi benzil)-benzen	Etanox 330	compus hidroxi benzilic	775	F11
butiric acid 3,3-bis (3-tertbutil-4-hidroxi fenil) etilen ester	Hostanox 03	alchili-den bis-fencl	794	F12
tetrakis metilen-3-(3',5'-di-tertbutil--4'-hidroxifenil) propionat	Irganox 1010	hidroxi-fenil propionat	1176	F13

τ_i^E - perioada de inducţie a unei probe cu un stabilizator considerat etalon.

$$Sr = \frac{V^S_{ox}}{V^O_{ox}}$$

unde :

V^S_{ox} este viteza de oxidare a probei stabilizate ;

V^O_{ox} - viteza de oxidare a probei nestabilizate.

$$Ir = \frac{I^0_{max} - I^S_{max}}{I^0_{max} - I^E_{max}}$$

unde :

I^0_{max} este intensitatea maximă de oxiluminescenţă a probei nestabilizată;

I^S_{max} - intensitatea maximă de oxiluminescenţă a probei stabilizată;

I^E_{max} - intensitatea maximă de oxiluminescenţă a unei probe cu un stabilizator considerat etalon.

Ca etalon s-a considerat antioxidantul Topanol - OC.

Rezultate şi discuţii

Figurile 4-7 ilustrează modificarea curbelor de oxiluminescenţă a PEjd (165^0C) în cazul utilizării antioxidanţilor luaţi în studiu. Prezenţa antioxidanţilor determină o mărire a perioadei de inducţie, precum şi o micşorare a vitezei de oxidare şi a intensităţii emisiei de oxiluminescenţă. Calea cea mai probabilă de scădere a emisiei de oxiluminescenţă o reprezintă reacţiile :

$R\dot{O}_2 + AH$ (antioxidant fenolic) $\rightarrow ROOH + \dot{A}$

$R\dot{O}_2 + \dot{A} \rightarrow ROOA$

unde prin RO_2 şi Å s-au notat radicalii peroxi şi respectiv fenoxi. Epuizarea antioxidantului, ca urmare a acestor reacţii, este însoţită de o creştere puternică a emisiei de oxiluminescenţă datorită reluării reacţiilor implicate în apariţia luminescenţei.

Prelucrarea oxiluminogramelor din figurile 4-7 a dus la datele prezentate în tabelul 2.

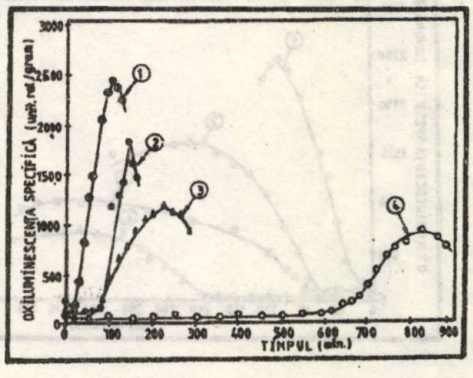


Fig.4. Oxiluminogramele PEjd nestabilizate *1*, PEjd+TOPANOL-OC *2* PEjd+Irganox -1076 *3* şi PEjd+330 *4*, (165^0C, 70 l/h aer).

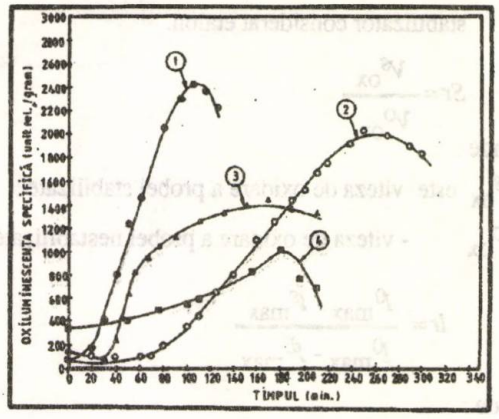


Fig.5. Oxiluminogramele PEjd nestabilizate *1*, PEjd+Cyanox-2246 *2*, PEjd+Topanol-CA *3* şi PEjd+Hostanox-03 *4*, (165^0C, 70 l/h aer).

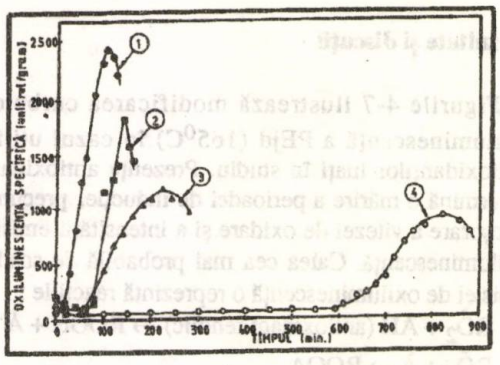


Fig.6. Oxiluminogramele PEjd nestabilizate *1*, PEjd+Irganox-565 *2*, PEjd+Irganox-220 *3* şi PEjd+Irganox-1010 *4*, (165^0C, 70 l/h aer).

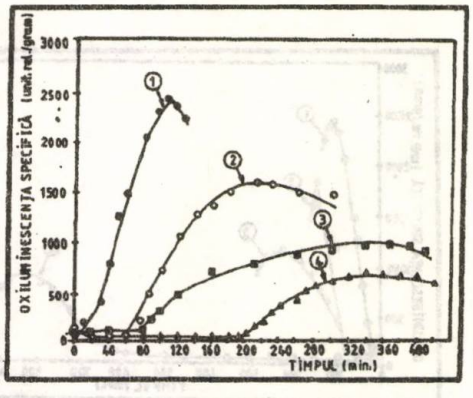


Fig.7.Oxiluminogramele PEjd nestabilizate *1*,PEjd+ Artioxidant-736 *2*, PEjd + Irganox-1081 *3* şi PEjd+Sanotox-R *4*, (165^0C, 70 l/h aer).

Tabelul 2

PARAMETRII DE OXILUMINESCENȚĂ (τi, *Vox*, I_{max}) ŞI PARAMETRII DE EFICACITACITATE (*Ar, Sr, Ir*) PENTRU PEjd STABILIZATĂ CU DIFERIȚI ANTIOXIDANȚI FENOLICI (165^0C, 70 l/h aer)

Antioxidantul	τi, min	*Vox*, %/min	I_{max}, unitate rel/g	*Ar*	*Sr*	*Ir*
fără	51	2,23	2476	-	-	-
Topanol-OC	64	1,87	2307	1,00	0,84	1,00
Cyanox-2246	187	0,69	1549	10,46	0,31	5,49
Santowhite-PC	160	-	1772	8,38	-	4,17
Santonox-R	236	1,29	681	14,23	0,58	10,62
Antioxidant-736	106	1,02	1577	4,23	0,46	5,32
Irganox-1081	124	0,64	975	5,62	0,29	8,88
Ionox-220	111	1,40	1237	4,62	0,63	7,33
Irganox-565	52	-	1811	0,02	-	3,93
Irganox-1076	85	0,88	1708	2,62	0,39	4,54
Topanol-CA	54	-	1436	0,23	-	6,15
Etanox-330	211	1,03	1089	12,31	0,46	8,21
Hostanox-03	86	2,06	1122	2,69	0,92	8,01
Irganox-1010	720	0,81	930	51,46	0,36	9,15

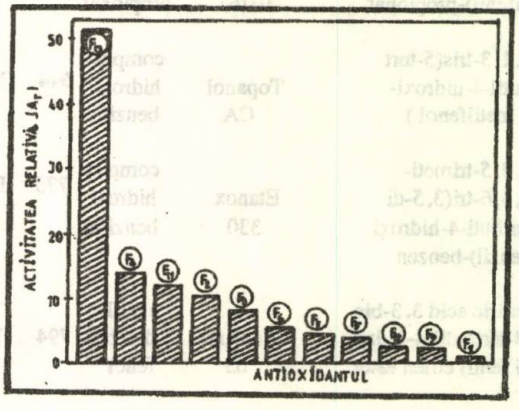


Fig.8. Activitatea relativă a unor antioxidanți fenolici la 165^0C pentru PEjd din măsurători de oxiluminescență

După lungimea perioadei de inducţie se disting trei antioxidanţi cu eficienţă majoră de protecţie :

Irganox-1010 >> Santonox-R > Etanox-330

Restul antioxidanţilor se clasifică, după activitatea relativă, în sensul arătat de figura 8. Sensul rămîne aproximativ acelaşi şi în cazul clasificării după criteriul *Ir*. Valorile subunitare ale parametrului Sr arată că toţi antioxidanţii analizaţi prezintă o activitate de protecţie şi după încetarea perioadei de inducţie.

Tabelul 3

DATE DE LITERATURĂ PRIVIND ORDINEA EFICACITĂŢII DE PROTECŢIE ANTIOXIDATIVĂ A UNOR ANTIOXIDANŢI FENOLICI

Ordinea eficacităţii	Criteriul de evaluare	Polimerul	Referinţa bibliografică
$F_4>F_{13}>F_{11}>F_7$ $F_{12}>F_9>F_1$	Concentraţia de înjumătăţire a liolumi nescenţei peroxidului de lauroil	Poliolefine	[12]
$F13>F11 = F_7>F_9>F_1$	Perioada de inducţie la absorbţia de O_2 (170^{0}C)	PEjd	[13]
	Timpul de îmbătrînire la 132^{0}C la care apare friabilizarea	Cauciuc butadien-stirenic carboxilat	[14]
$F_2 > F_1$	Perioada de inducţie la 100^{0}C din date de IR	Cauciuc poliizoprenic natural	[15]
	Perioada de inducţie la 100^{0}C din absorbţie de oxigen		
$F_4 > F_2$	Analiza termică diferenţială în curent de oxigen	PEjd	[16]
	Alungirea la rupere după îmbătrînire la 200^{0}C	PEjd iradiata la doze mari	[17]
$F_2 >> F_9 > F_1$	Perioada de inducţie la 190^{0}C din măsurători de oxiluminescenţă	PEjd, PP	[18]
$F_4 > F_{13} > F_{12}$	Alungirea la rupere după 7 zile la 150^{0}C	PEjd iradiata	[19]
$F_{13}>F_9> F_2>F_{10}$	Timpul de fragilitate la îmbătrînirea fiimului în etuva (130^{0}C)	PP	[20,21]
$F_{13}>F_9>F_{10}>F_2$	Timpul de fragilitate la îmbătrînirea filmului în etuva (118^{0}C)	PEjd	[20,21]
F4>F11>F10> F9>F13>F2=F6	Perioada de inducţie la 200^{0}C din măsurători DTA. Concentraţia stabilizatorului: 0, 1%. Suport proba : Al	PEjd	[22]
$F_4>F_{13}>F_2>F_9$ $F_9>F_{11}>F_{10}>F_6$	Perioada de inducţie la 2000C din măsurători DTA. Concentraţia stabilizatorului: 0,25%. Suport proba : Al	PEjd	[22]
$F_{13}>F_4=F_{11}>$ $F_2>F_9>F_{10}>F_6$	Idem, dar suportul probei este din Cu	PEjd	[22]
$F_{11}>F_{13}>F_{10}>$ $F_9>F_2>F_4>F_6$	Idem, dar criteriul este raportul perioadelor de inducţie Cu/Al	PEjd	[22]

Tabelul 4

ENERGIA DE ACTIVARE A TERMOOXIDĂRII PEjd DIN PERIOADA DE INDUCŢIE A OXILUMINESCENŢEI

Proba	Energia de activare, kcal/mol	Coeficient corelaţie	Perioada de inducţie (zile) extrapolată la temperaturile : 80^{0}C	105^{0}C
PEjd fără stabilizator	26,3	0,985	55	4,6
PEjd+Etanox-330	38,2	0,983	14453	393

Este de remarcat faptul că antioxidanţii secundari tiobisfenolici, luaţi în studiu, deşi au o structură asemănătoare fiind izomeri de poziţie, prezintă totuşi eficacităţi diferite:

Santonox-R > Irganox-1081 > Antioxidant-736

Antioxidanţii Cyanox-2246 şi Santowhite-PC, compuşi identici din punct de vedere chimic, dar produşi de firme diferite, prezintă eficacităţi comparabile.

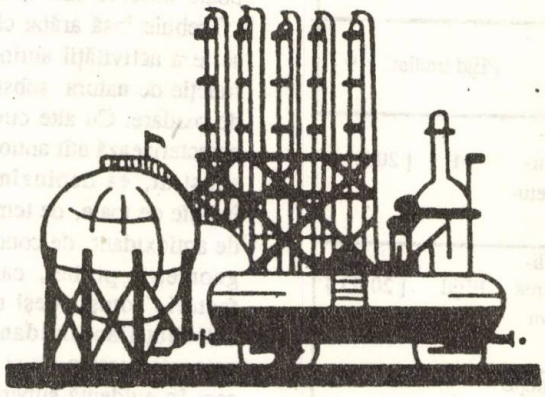
Rezultatele obţinute de autori prin metoda oxiluminescenţei sînt confirmate de datele de literatură, prin toate tehnicile convenţionale existente, aşa cum se poate observa din tabelul 3.

Trebuie însă arătat că poziţia unui antioxidant într-o serie a activităţii antioxidante poate să se modifice în funcţie de natura substratului polimeric şi de condiţiile de oxidare. Cu alte cuvinte, activitatea antioxidantă nu caracterizează atît antioxidantul cît sistemul antioxidant-substrat, ea depinzînd de condiţiile de oxidare şi, înainte de toate, de temperatură, de concentraţia iniţială de antioxidant, de concentraţia oxigenului în sistem, de geometria probei, care se oxidează şi de mulţi alţi factori. Totuşi, deşi nu poate exista o scară unică a activităţii antioxidante, atît rezultatele obţinute în prezenta lucrare cît şi datele de literatură (tabelul 3) scot în evidenţă superioritatea antioxidanţilor Irganox-1010, Santonox-R şi Etanox-330 în raport cu cei mai cunoscuţi antioxidanţi fenolici produşi în prezent.

Realizarea de recepturi cu antioxidanţii menţionaţi va avea, fireşte, consecinţe pozitive asupra durabilităţii materialului la stressul termic. Tabelul 4 prezintă energia de activare - din date de oxiluminescenţă, a procesului de termooxidare a probei de PEjd + Etanox-330 în raport cu proba nestabilizată. Energia de activare s-a determinat din panta dreptei obţinută la reprezentarea $\ln\tau_i$ în funcţie de $1/T$. Valorile de 38,2 kcal/mol şi de 26,3 kcal/mol obţinute la proba cu şi respectiv fără antioxidant sînt în bună concordanţă cu datele citate în literatură [2, 22-25]. Perioadele de inducţie rezultate prin extrapolare, pentru temperaturile de 80^0C şi 105^0C demonstrează superioritatea evidentă a probei stabilizate. O serie de autori [26-28] arată că durata de viaţă a unui material polimeric este direct corelabilă cu lungimea perioadei de inducţie a termooxidării acestuia. Metoda oxiluminescenţei oferă astfel o alternativă rapidă de determinare a eficacităţii unei serii de antioxidanţi pentru un substrat polimeric dat şi de evaluare a durabilităţii sistemului analizat.

Bibliografie

1. ASHBY, G.E., J. Polym. Sci., 50,.1961, p.99.
2. SCHARD, M.P. şi RUSSELL, C.A., J. Appl. Polym. Sci., **8**, 1964, p. 985.
3. ZLATKEVICH, L., J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed., **21**, 1983, p.571.
4. BAKKER, R.E., DAANE, H.J. şi RENTZEPIS, P.M., J.Polym. Sci.Part. A, **3**, 1965, p.2033
5. DAVID, D.J., Thermochim. Acta, **3**, 1972, p.277.
6. WYNNE, A.M. şi WENDLANDT, W.W., Thermochim. Acta, **14**, 1976, p.61
7. DEKOCK, R, J. şi HOL, P.A.H.M., Fourth Internation Synthetic Rubber Symposium, 30 sept.-2 oct. 1969, London.
8. RYCHLA, L.M., AMBROVIC, P., KULICKOVA, N, RYCHLY, J. şi HOLCIK, J., J.Polym.Sci.Symp.nr.57, 1976, p.181.
9. RYCHLA, L.M., RYCHLY, J. şi KRIVOSIK, I., Polym. Degrad. and Stab., **20**, 1988, p.325.
10. RYCHLA, L.M.RYCHLY, J., CSOMONNOVA, K., VELIKOV, A.A., KLUGE, R. şi SCHULz, M., Die Angew. Makrom. Chem. 176/177, 1990, p.231
11. KIHARA, H. şi HOSODA, S., Polym. J., **22**, 1990, p.763
12. JIPA, S., SETNESCU, R., SETNESCU, T., CAZAC, C. BUDRUGEAC, P. şi MIHALCEA, I., Polym. Degrad. and Stab., sub tipar
13. ANDREI, C. şi IOANA, P., Rev.Chim.(Bucureşti), **39**, 1988, p.1068
14. *** Technical Information Bulletin, Irganox-1035, Ciba-Geigy, p.6.
15. IVAN, G. şi GIURGINCA, M., Rev. Chim(Bucureşti), **37**, 1986, p.287.
16. ALTHOUSE, V.E., ACS Polym. Preprints **4**, 1963, p.256. 144th National American Chemical Society Meeting, 1963.
17. GLADKOVA, G.I., EGOROVA, Z.S., KARPOV, V.L. LESCENKO, S.S., MITROFANOVA, L.V, SLOVOKHOTOA, N.A., FINKEL, E.E. şi CERNTOV, S.M., Plast. masîi., . **9**, 1965, p.8.
18. CSOMOROVA, K., RYCHLA, L.M. şi NIEMINEN, I., Symp. Inst. Slovak Acad.Sci.Polym., Stara Lesna, June 18-22, 1990.
19. KISS, P.NYITRAI, Z., WEIN, T., BODY, M. şi SIPOS, C., Die Angew. Makromol. Chem. 176/177, 1990, p.303.
20. ALLEN, N.S., HAMIDI, A., LOFFELMAN, F.F., MACDONALD, P., RAUHUT, M. şi SUSSI, P.V., PLast. Rubb. Process Appl. **5**, 1985, p.259.
21. ALLEN, N.S., HAMIDI, A., WILLIAMS, D.A.R. LOFFELMAN, F.F., MACDONALD, P. şi SUSSI, P.V., Plast. Rubb. Process Appl. **6**, 1986, p. 109.
22. HOWARD, J.B., Polym.Eng. Sci., **13**, 1973, p.429.
23. HAWKINS, W.L., MATRYEK, W. şi WINSLOW, F.H., J.Polym. Sci., **11**, 1959, p.1.
24. MARSHALL, D.I., GEORGE, E.J., TURNIPSEED, J.M. şi GLENN, J.L., Polym. Eng. Sci., **13**, 1973, p.415.
25. BHAREL, R., ANAND, R.C., CHOUDHARY, V. şi VARMA, I.K., Polym.Degrad. and Stab., **38**, 1992, p.107.
26. MAYO, F.R., Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem. Polym. Prepr., **18**, 1977, p.402.
27. VARBANSKAIA, R.A., GENKINA, L.G., IASINA, L.L., STUKAREVA, V.B. şi PUDOV, V.S., Vîsokomol. Soedin.Ser. B., **21**, 1979, p.748.
28. EMANUEL, N.M. şi BUCEACENKO, A.L., Himiceskaia fizica molecullarnogo razruşcenia i stabilizaţii polimerov., Moskva, Nauka, 1988, p.349-360.



CRISTIAN TELEA
GABRIELA GEAMBAŞ
OVIDIU CHILOM

Studiul comparativ al curbelor de cinetică izotermă şi neizotermă prin metode grafice şi analitice

C.Z. :541.127.1

By analysing the isothermal and nonisothermal development of a process, a method for passing from the isothermal kinetics to the nonisothermal one, and the reverse, was proposed.

In order to get a nonisotherm from an isotherm set, the passage between the isotherms is done at the same conversion degree, and the heating velocity is defined as $\Delta Ti / \Delta t_i$, *where* ΔT_i *is the temperature difference between two consecutive isotherms, while* Δt_i *is the time the system evoluates on the* T_i *temperature isotherm in.*

Likewise an isotherm is got from a non-isotherms set by making a passage between the nonisotherms at a constant conversion degree and permiting the system (theoretically) to stay on an isotherm for a while Δt_i, *where* $\Delta t_i = \Delta T_i / \beta_i$.

The conversion degree thus calculated coincides with the values obtained from the integral equation describing the isothermal and nonisothermal kinetics.

Metodele pentru determinarea parametrilor cinetici din curbe de analiză termică sînt bine cunoscute în literatură[1].Rezultatele obţinute depind atît de precizia datelor experimentale cît şi de modelarea matematică a procesului [2]. Pe de altă parte, deşi în calculul parametrilor cinetici se folosesc uneori [3] atît date de cinetică izotermă cît şi neizotermă, există neclarităţi, privind corelarea între mersul reacţiei la temperatură constantă şi în regim variabil de temperatura [4].

In această lucrare se expune o metodă grafică şi analitică de obţinere a izotermelor de reacţie plecînd de la un set de neizoterme şi invers. Dacă setul de curbe (izoterme sau neizoterme)se obţine experimental, prin înregistrarea variaţiei gradului de conversie în timp şi la diverse temperaturi, respectiv cu temperatura şi pentru diverse viteze de încălzire, atunci metoda este grafică. Dacă setul de curbe este obţinut cu ajutorul ecuaţiilor cinetice integrale:

$$F(\alpha) = A\, e^{-E/RT}\, t \qquad (1)$$

$$F(\alpha) = \frac{A}{\beta} \int_0^T e^{-E/RT}\, dT \qquad (2)$$

unde $F(\alpha) = \int_0^\alpha d\alpha / f(\alpha)$ atunci metoda este analitică.

Obţinerea neizotermelor din izoterme.

Fie un set de N curbe izoterme de temperaturi Ti ($T_1 < T_2 < ... < T_N$), din care se urmăreşte obţinerea unei

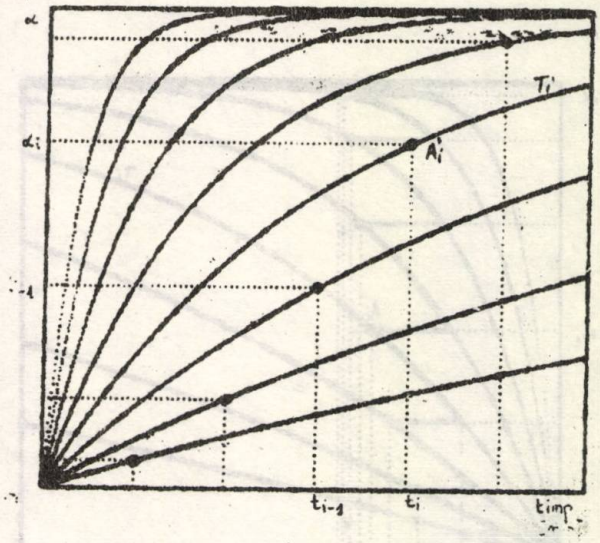


Fig. 1. Primul procedeu grafic de obţinere a unei curbe neizoterme din curbe izoterme

Dr.chim. CRISTIAN TELEA, chim. GABRIELA GEAMBAŞ şi fiz. OVIDIU CHILOM, Institutul de Chimie Fizică al Academiei Române

neizoterme corespunzătoare unei viteze liniare de încălzire $\beta = dT/dt = constant$. Un prim procedeu constă în citirea (fig.1) pe izoterma de temperatura T_1 a punctului A_1' de coordonate $(\Delta t_1, \alpha_1)$, pe izoterma de temperatura T_2 a punctului A_2' de coordonate $(\Delta t_1+\Delta t_2, \alpha_2)$, respectiv pe izoterma T_i a punctului A_i' de coordonate $(\Delta t_1+\Delta t_2+...+\Delta t_i, \alpha_i)$. Mărimea Δt_i, care reprezintă timpul necesar trecerii de la izoterma de temperatura T_{i-1} la cea de temperatură T_i, este dată de relaţia:

$$\Delta t_i = \frac{\Delta T_i}{\beta} = \frac{T_i - T_{i-1}}{\beta} \quad , i = 2, ...N \qquad (3)$$

Pentru $i=1$, Δt_1 se alege astfel încît valoarea gradului de conversie (α_1) la temperatura T_1 şi tipul Δt_1 să fie cît mai mică. Ţinînd cont de ecuaţia (1), în care $f(\alpha)=1-\alpha$, coordonatele punctelor A_i' vor fi:

$$t_i = \sum_{j=1}^{i} \Delta t_j \quad \text{şi} \quad \alpha_i = 1-\exp(-k_i \sum_{j=1}^{i} \Delta t_j) \qquad (4)$$

unde $k_i = A\, e^{-E/RT_i}$

Al doilea procedeu constă în citirea (fig.2) pe izoterma de temperatură T_1 a punctului A_1 de coordonate $(\Delta t_1, \alpha_1)$, pe izoterma de temperatura T_2 a punctului A_2 de coordonate $(t_{02}+\Delta t_2, \alpha_2)$ respectiv a punctului A_i de coordonate $(t_{0i}+\Delta t_i, \alpha_i)$. Tipul t_{0i} este timpul pentru care se verifică condiţia:

$$\alpha(t_{0i}, T_i) = \alpha(t_{i-1}, T_{i-1}) \qquad (5)$$

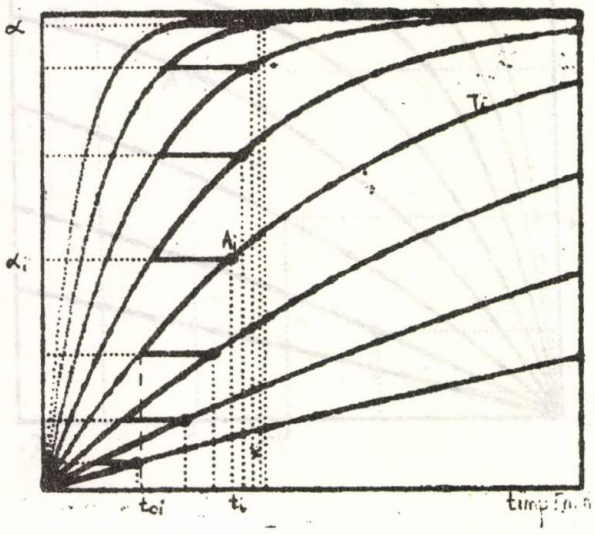


Fig. 2. Al doilea procedeu grafic de obţinere a unei curbe neizoterme din curbe izoterme

iar Δt_i, care reprezintă timpul în care proba se găseşte pe izoterma T_i, este dat de ecuaţia (4). Folosind ecuaţia (1) şi explicitînd condiţia (5) coordonatele punctelor Ai vor fi:

$$t_j = \Delta t_j + \frac{k_1 \Delta t_1 + k_2 \Delta t_2 + ...k_j \Delta t_j}{k_j} =$$

$$= \frac{\sum_{j=1}^{i} k_j \Delta t_j}{k_j} \qquad (6)$$

$$\alpha_i = 1 - \exp(-\sum_{j=1}^{i} k_j \Delta t_j) \qquad (7)$$

Realizînd ambele procedee pe acelaşi set de curbe izoterme s-a observat că:

-Dacă se consideră ca izotermă iniţială, izoterma de temperatură T_2 sau T_3, şi nu izoterma de temperatură T_1, aceasta conduce, în primul caz la obţinerea unor curbe (T, α) diferite pentru aceeaşi valoare a vitezei de încălzire β, iar în al doilea caz la o curbă unică. Aceasta duce la ideea că numai în cazul al doilea curba obţinută descrie variaţia lui α într-un proces neizoterm.

-S-au comparat cele două curbe (T, α) cu o curbă neizotermă generată cu ecuaţia (2), unde integrala de temperatură a fost calculată cu "dezvoltarea asimptotică" [5]. S-a observat că prima curbă (din primul procedeu) se abate mult faţă de cea teoretică, pe cînd cea de a doua (din procedeul al doilea) se suprapune aproape total peste aceasta (fig.3). Suprapunerea este cu atît mai bună cu cît intervalele de temperatura ΔTi $(i=2,3...,N)$ sînt mai mici.

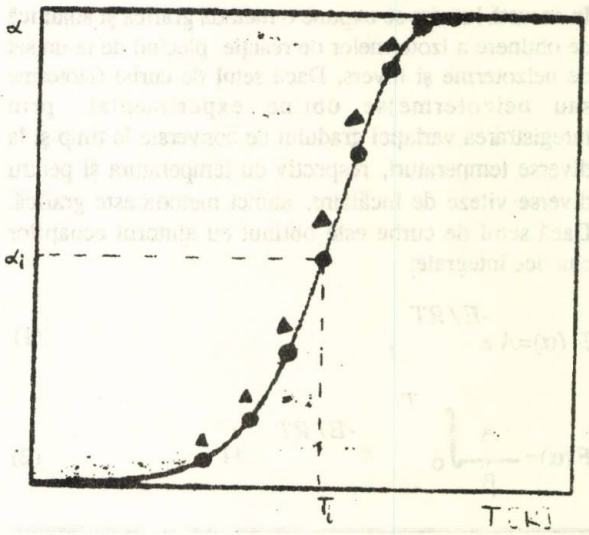


Fig. 3. Compararea curbelor neizoterme obţinute prin procedeele grafice cu o curbă neizotermă teoretică :
(Δ) - primul procedeu grafic ; (O) - al doilea procedeu grafic ;
(—) - curba teoretică obţinută cu ecuaţia (1)

-Dacă în ecuaţia (7) se introduce ΔTj din ecuaţia (3) rezultă:

$$\alpha_i = 1 - \exp\left(-\frac{A}{\beta}\sum_{j=1}^{i} e^{-E/RT_j}\,\Delta T_j\right) \qquad (8)$$

In cazul particular cînd $\Delta T_j = \Delta T = \text{const}$ ec.(8) devine:

$$\alpha_i = 1 - \exp\left(-\frac{A}{\beta}\Delta T \sum_{j=1}^{i} e^{-E/RT_j}\right) \qquad (8a)$$

Suprapunerea celor două curbe (fig.3) presupune deci echivalenţa ecuaţiilor (8a) şi (2):

$$1 - \exp\left(-\frac{A}{\beta}\int_0^{Ti} e^{-E/RT}\,dT\right) \equiv$$

$$\equiv 1 - \exp\left(-\frac{A}{\beta}\Delta T \sum_{j=1}^{i} e^{-E/RT_j}\right)$$

sau :

$$\int_0^{Ti} e^{-E/RT}\,dT = \left(\sum_{j=1}^{i} e^{-E/RT_j}\right)\Delta T \qquad (9)$$

unde $i = T_i / \Delta T$.

In tabelul 1 sînt prezentate valorile gradului de conversie la diferite temperaturi T_i calculate prin diverse metode, pentru parametrii cinetici cunoscuţi consideraţi. Analizînd rezultatele din tabelul 1, se observă că metoda prezentă dă rezultate mai apropiate de cele exacte (*b*) decît de metodele (*c*) şi (*d*). Faptul că cele două curbe, cea teoretică şi cea obţinută grafic, prin procedeul al doilea, sînt identice înseamnă că menţinerea sucesivă a probei, intervale de timp $\Delta t_1 ... \Delta t_N$ (determinate din ecuaţia (3), la temperaturile $T_1, T_2, ..., T_N$ şi respectînd condiţia $\alpha(t_{oi}, T_i) = \alpha(t_{i-1}, T_{i-1})$ oricare ar fi $i=2,...N$, aproximează încălzirea constantă a probei cu viteza β în intervalul de temperatură $[T_1, T_N]$.

Obţinerea izotermelor din neizoterme

Fie un set de N curbe neizoterme de viteză de încălzire β_i ($\beta_1 > \beta_2 > ... > \beta_N$), din care se urmăreşte obţinerea unei curbe izoterme de temperatură T.

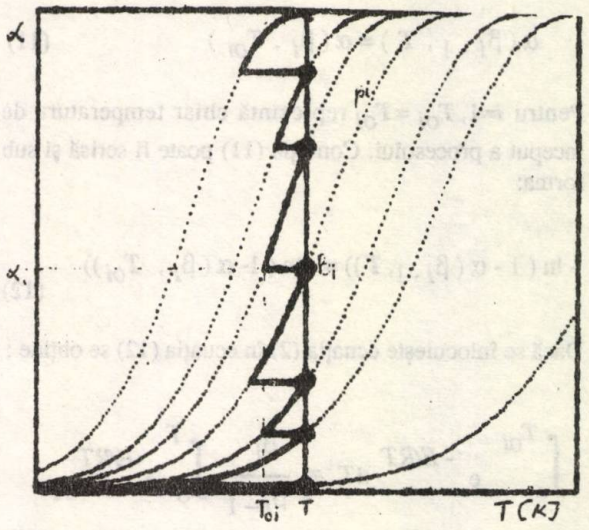


Fig.4. Procedeul grafic de obţinere a unei curbe izoterme din curbe neizoterme

Tabelul 1

VALORILE GRADULUI DE CONVERSIE PENTRU UN PROCES NEIZOTERM DAT :

$n = 1$; $E = 40$ kcal / mol ; $A = 10^{12}$ min^{-1} ; $\beta = 1^{o}$C / min ; $\Delta T = 10^{o}$C

T, K	α(x)	α(a)	α(b)	α(c)	α(d)
610	.069493	.0694914	.0694914	.0734207	.0691774
620	.11 9114	.1191108	.1191111	.1257548	.1181753
630	.197043	.1970383	.1970383	.2076516	.1948507
640	.311648	.3116414	.3116415	.327885	.3073211
650	.465005	.4649968	.4949965	.4855099	.4577876
660	.643654	.6436451	.6436456	.6662263	.6338367
670	.813191	.8131835	.8131833	.8323086	.8030539
680	.932125	.9321205	.9321204	.9430575	.9250462
690	.985829	.9858273	.9858272	.9893093	.9830220
700	.998706	.9987058	.9987058	.9991721	.9982169

(*a*) - metoda Simpson ; (*b*) - metoda dezvoltării asimptotice ; (*c*) - metoda Coats - Redfern [6] ; (*d*) - metoda Doyle [7] ; (x) - cu ecuaţia (9);

Aceasta se realizează prin citirea (fig.4) punctelor *Bi* de coordonate (T_i, α_i). Fiecărei valori citite α_i îi va corespunde pe curbă izoterma căutată, timpul:

$$t_i = \sum_{j=1}^{i} \Delta t_j = \sum_{j=1}^{i} \frac{\Delta T_j}{\beta j} =$$

$$= \sum_{j=1}^{i} \frac{T - T_{oj}}{\beta_j} \quad , i = 1,2,.....N \qquad (10)$$

Temperatura T_{oi} se citeşte de pe grafic şi reprezintă temperatura la care este verificată condiţia:

$$\alpha(\beta_{i-1}, T) = \alpha(\beta_i, T_{oi}) \qquad (11)$$

Pentru $i=1$, $T_{oi} = T_{ol}$ reprezintă chiar temperatura de început a procesului. Condiţia (11) poate fi scrisă şi sub forma:

$$-\ln(1 - \alpha(\beta_{i-1}, T)) = -\ln(1 - \alpha(\beta_i, T_{oi})) \qquad (12)$$

Dacă se înlocuieşte ecuaţia (2) în ecuaţia (12) se obţine :

$$\int_0^{T_{oi}} e^{-E/RT}\, dT = \frac{\beta_i}{\beta_{i-1}} \int_0^{T} e^{-E/RT}\, dT \qquad (13)$$

unde necunoscuta este T_{oi}. Aceasta se determină prin rezolvarea pas cu pas a integralei din membrul stîng. Cunoscînd valoarea lui T_{oi} se poate calcula t_i folosind relaţia (10), iar valorile α_i sînt date de ecuaţia (2)

Deoarece $\Delta T_j << T$ integrala $\int_{T-\Delta T_j}^{T} e^{-E/RT}\, dT$ poate fi aproximată cu aria unui trapez de înălţime ΔT_j :

$$\int_{T-\Delta T_j}^{T} e^{-E/RT}\, dT = \frac{e^{-E/R(T-\Delta T_j)} + e^{-E/RT}}{2} \cdot$$

$$\cdot \Delta T_j \approx e^{-E/RT} \Delta T_j \qquad (14)$$

Folosind ecuaţia (2) pentru punctul A_i de coordonate (T, α_i):

$$-\ln(1 - \alpha_i) = \frac{A}{\beta_1} \int_{T-\Delta T_1}^{T} e^{-E/RT}\, dT + ... +$$

$$+ \frac{A}{\beta_i} \int_{T-\Delta T_i}^{T} e^{-E/RT}\, dT \qquad (15)$$

sau folosind ecuaţia (14):

$$-\ln(1-\alpha_i) = A \sum_{j=1}^{i} \frac{e^{-E/R(T-\Delta T_j)} + e^{-E/RT}}{2} \frac{\Delta T_j}{\beta_j} \approx$$

$$\approx A\, e^{-E/RT} \sum_{j=1}^{i} \frac{\Delta T_j}{\beta_j} = A\, e^{-E/RT} \sum_{j=1}^{i} \Delta t_j \qquad (16)$$

Ultima ecuaţie reprezintă ecuaţia unei izoterme. Curba obţinută prin acest procedeu (fig.5) se suprapune peste cea generată cu ecuaţia (1).

Suprapunerea este cu atît mai exactă cu cît intervalele de temperatură ΔT_j sînt mai mici. In tabelul 2 sînt prezentate valorile gradului de conversie ale unui proces dat, calculate cu ajutorul ecuaţiei (1), (*a*) şi cu ajutorul metodei prezentate (*b*).

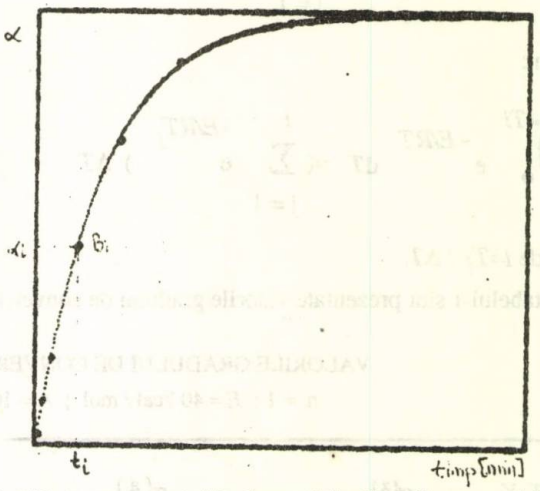


Fig.5 Compararea curbei izoterme obţinută grafic cu o curbă izotermă teoretică;
(o) - procedeul grafic ; (-) - curba teoretică obţinută cu ecuaţia (2)

Tabelul 2

VALORILE GRADULUI DE CONVERSIE PENTRU UN PROCES IZOTERM DAT ;

$n=1$; $E = 40$ kcal/mol ; $A = 10^{12}$ min^{-1} ; $T = 700$ K

T min	$\alpha^{(a)}$	$\alpha^{(b)}$
.3648	.1012	.1012
.6791	.1885	.1832
1.2640	.3222	.3091
2.3528	.5152	.4976
4.3790	.7401	.7223
8.1515	.9186	.9079
15.1720	.9406	.9881
28.2400	.9998	.9997

(*a*) - calculat cu ecuaţia (2) ; (*b*) - cu ecuaţia (16)

Bibliografie

1. SEGAL, E. şi FĂTU, D, Introducerea în cinetică neizotermică, Ed. , Academiei, 1983
2. SESTAK, J., J.Thermal, **16**, 1979, p.503
3. FLYNN, J.H., Thermal Anal., **2**, 1969, p.1111
4. (a) MALEK, J. şi a., J. Thermal Anal., **38**, 1992, p.71
   (b) PAULIK ,F şi PAULIK, J, J.Thermal Anal., **38**, 1992, p.197
   (c) TOFT SORENSEN, O., J. Thermal Anal. **38**, 1992, p.213
5. FLYNN, J.H. şi WALL, L.A., J.Res.Nat.Bur.Stand., 70A, 1969 , p.4871
6. COATS, A.W. şi REDFEN, J.P., Nature, **201**, 1961, p.69
7. DOYLE, C.D., J.Appl.Polimer Sci., **6**, 1962, p.639

recenzii

GE. BAIULESCU, POMPILIA DUMITRESCU, P. Gh. ZUGRĂVESCU, **Sampling**, ELLIS HORWOOD, Londra, 1991, 184p

Cerinţele din ce în ce mai mari pentru obţinerea unor produse de calitate superioară, de puritate avansată, materialele ultrapure impun chimiştilor analişti efectuarea unor analize cît mai " exacte " pentru conţinuturi de elemente cît mai scăzute, de urme şi ultraurme.

În aceste condiţii, problema " sampling " devine o necesitate, cu atît mai mult cu cît chimiştii analişti au tratat-o pe plan secundar, interesul primar fiind acordat analizei chimice propriu-zise.

Aşa cum este arătat în datele din literatură, din evaluările chemometrice şi scientometrice, proporţia în cele 3 trepte ale procesului analitic general este :

sampling → măsurători → procesarea datelor

40% 20% 40%

Se observă deci, proporţia de 40% acordată fazei " sampling ".

În viitor, prin îmbunătăţirea metodelor de analiză, se poate reduce timpul de analiză propriu-zis, adică măsurătorile. Timpul desemnat pentru " sampling " poate fi redus prin schimbările ştiinţei analitice propriu-zise, prin găsirea unor metode sensibile şi selective reuşind astfel să se elimine fazele de preconcentrare şi separare a componenţilor într-o probă de compoziţie complexă. Îmbunătăţirea procesului " sampling " conduce la perfecţionarea procesului analitic total.

În acest scop, ca rezultat al unei bogate documentări din literatura de specialitate din ţară şi străinătate, pe de o parte, cît şi a experienţei practice proprii a autorilor, pe de altă parte, lucrarea prezentă se dovedeşte a fi în sprijinul specialiştilor analişti, impunîndu-se ca un factor necesar în utilizarea tehnicilor moderne de analiză.

Materialul structurat în cinci capitole, al căror conţinut este bazat pe o bibliografie de 228 referinţe, expune problema " sampling " din punct de vedere general al procesului analitic, dar şi aspectul filozofic al chimiei analitice şi analizei chimice.

Primele capitole se referă îndeosebi la istoria şi omogenitatea probei.

Astfel, chimistul analist realizează că, lipsa datelor privitoare la istoria probei, afectează rezultatele analizei. Necunoaşterea istoriei probei poate duce la o alegere incorectă a metodei de analiză chimică sau instrumentală.

Se observă, din prezentarea primelor capitole că procesul " sampling " include vaste cunoştinţe în diferite domenii : chimie, geochimie, fiziologie şi multe alte discipline.

Tot în aceste capitole se discută şi alegerea metodelor distructive şi nedistructive, care sînt foarte diverse, dar, un procedeu " sampling " corect, poate asigura succesul determinării. Se evidenţiază cu această ocazie, că, deşi mulţi chimişti cred că metodele nedistructive conduc la erori mai mici, deoarece se elimină faza de dizolvare, totuşi lipsa omogenităţii suprafeţei şi contaminarea ei poate duce la erori mari în rezultatele analitice.

Un capitol cu extindere mai mare este cel care prezintă metodele de analiză moderne (AAS, ICP, SSMS, XRF, GC-MS etc) în corelare cu procesul " sampling ".

Pentru alegerea corectă a metodei de analiză trebuie să se ţină cont de: natura şi complexitatea probei; proporţiile componenţilor în probă; precizia şi acurateţea cerută.

Alegerea instrumentaţiei pentru analiză constituie o altă problemă, care este în strînsă concordanţă cu cele discutate anterior şi la care se adaugă, în principal, alte trei criterii: :natura şi complexitatea metodei de analiză; credibilitatea instrumentaţiei alese; preţul.

Acest important capitol de tehnici experimentale prezintă cîteva sisteme de analiză bazate pe metode de complexitate ridicată, pentru a evidenţia în lanţul logic - calitate - cantitate - structură - că, selectarea metodelor de analiză şi instrumentaţia corespunzătoare este o consecinţă a cunoaşterii corecte despre istoria şi omogenitatea probei.

Ultimul capitol al acestei cărţi intenţionează să devină un corolar al ideii exprimate în capitolele anterioare, referindu-se la influenţa "sampling - ului " asupra procesului analitic.

Acest capitol se adresează în deosebi chimiştilor analişti şi în special tehnologilor din industria chimică pentru a ajuta chimia analitică şi analiza chimică în general, în cadrul ştiinţei şi tehnologiei.

Se descriu în cadrul parametrilor operaţionali ai procesului analitic cei patru " S " din limba engleză :

- simplicity ;
- stability ;
- sound selection of control aparatus ;
- speed of obtaining analitical information.

Un loc important în acest capitol îl ocupă şi noţiunea de credibilitate asupra informaţiei analitice. În opinia autorilor această noţiune are un caracter mai degrabă filozofic decît unul tehnic.

Această credibilitate asupra informaţiei analitice este : strict dependentă de natura probei analizate este ;determinată de cantitatea de informaţii de către operator şi depinde de dezvoltarea procesului analitic.

Din cele prezentate se poate remarca ţinuta ştiinţifică riguroasă pe parcursul întregii cărţi şi în acelaşi timp stilul clar în care sînt prezentate problemele diverse, abordate în capitolele care constituie această carte.

Lucrarea oferă specialiştilor analişti posibilitatea obţinerii unor rezultate performante, folosind dictonul autorilor : " Proba acţionează ca un " Spy Dust " şi rolul analistului este să-l detecteze ".

DUMITRU TODOR

BIOTEHNOLOGIE

Complexarea biologică II

Discutînd complexarea cationilor de către sistemele porfirinice sau de tip porfirinic se impune precizarea că termenul de complexare va trebui reţinut în accepţiunea sa cea mai extinsă, în virtutea căreia "ligandul" poate realiza o "complexare" de cel mai slab tip i.e.solvatare. În acest sens trebuie concepută "complexarea" unor elemente din subgrupele principale ale tabelului periodic al elementelor, cum ar fi de exemplu chiar şi magneziul din clorofilă. În legătură cu acesta este remarcabil faptul că structura porfirinică, ocupantă fermă a patru poziţii de coordinare în plan, lasă libere două poziţii axiale. Este cu atît mai interesant cu cît pentru magneziu hexacoordinaţia octaedrică este cea mai caracteristică. Nu este prin urmare exclus ca liganzii (mai mobili) din cele două poziţii axiale să aibă un anumit rol în controlul şi dirijarea procesului de conversie a energie radiante în energie chimică. În orice caz asupra ocupanţilor celor două poziţii literatura de pînă acum nu spune foarte mult, deşi, raţionînd inductiv (prin considerarea cazurilor hemului, peroxidazelor, catalazelor cobalaminei etc.) aceste poziţii nu pot fi pur şi simplu libere (neocupate) şi neinteresante. Indiferent cum am privi lucrurile, grupa complecşilor metalici este una din cele mai însemnate din biochimie avînd în structurarea biosistemelor o poziţie cu totul remarcabilă prin importanţa sa. De o mare importanţă în raport cu această structură este evoluţia potenţialului informaţional al biosistemelor. Acesta se manifestă atît în privinţa structurii porfirinice propriu-zise pe care o preia din natură cît şi în privinţa cationilor plasaţi în centrul ei. Structura aromatică este progresiv "înţeleasă" de biosistem, care în măsura puterii sale de înţelegere îşi manifestă forţa prin sinteze din ce în ce mai rafinate (culminînd cu cele de tipul vitaminei B_{12}). Acelaşi fenomen, evolutiv de înţelegere, se manifestă şi în cazul cationilor centrali. Cea mai bună soluţie (Fe) fiind rezultatul unei lungi evoluţii (începută la Cu, trecînd prin V şi Mn) a cărei interesantă încununare o constituie întîlnirea celor două direcţii evolutive (porfirina şi cationul) în cazul cobirinelor (ligandul şi cationul devin inseparabili pentru existenţa compusului realizînd o soluţie de continuitate poate unică în istoria biomoleculelor). În acest caz principiul biomimetismului se manifestă prin construirea porfirinelor biologic semnificative pornind de la modelul natural preexistent, cationul complexat impunînd structurii naturale modificările prin care el poate realiza eficienţa maximă a funcţiei fiziologice pentru care ligandul porfirinic acţionează ca un amplificator selectiv (căci ligandul selecţionează şi amplifică acele trăsături chimice de caracter prin care cationul este indispensabil funcţionării optime a biosistemului). Această situaţie este un fel de preluare a problemei de la jumătatea drumului de către biosistem. Este o soluţie semicreativă, realizată prin adaptarea a ceva existent (structura porfirinică) la necesităţile de complexare biologică ale cationului. În acest moment complexarea biologică are semnificaţia de complexare de acel tip (din numeroase altele imaginabile) care face posibilă o anumită funcţiune fiziologică a unui cation dat. Există însă şi posibilitatea unei soluţii integral creative prin care biosistemul ar forma "ab inițio" exact acel ligand care ar permite selectarea şi amplificarea unei anumite proprietăţi prin actul complexării. În această situaţie singurul element pe care se sprijină conceperea ligandului este cationul. Modelul care stă (ca imagine în oglindă) la originea procesului biomimetic de sinteză rămîne cationul, a cărui structură va fi interpretată de către biosistem prin actul complexării. Pentru o mai bună înţelegere a acestui fenomen poate că selectarea unui anumit exemplu ar putea avea un rol pozitiv. De aceea din multitudinea exemplelor posibile se va menţiona unul în cazul căruia finalitatea procesului este atît de evidentă încît ideea sintezei ligandului după modelul cationului va apare ca indiscutabilă. O asemenea situaţie se întîlneşte în cazul fenomenului de transport al unui cation de o importanţă fundamentală pentru structurile celulare-potasiul. Fără ca pînă în prezent rolul acestui cation să fi fost studiat sistematic şi în profunzime, este un fapt de domeniul notorietăţii imposibilitatea desfăşurării vreunei activităţi celulare în lipsa acestuia. Din acest motiv toate structurile celulare fac eforturi apreciabile (cu nişte costuri energetice ridicate) pentru a-şi asigura concentraţia necesară de potasiu. Acest lucru se realizează pe calea organizării unui proces activ de translocare transmembranală în spaţiul endocelular. Fenomenul respectiv este cunoscut sub numele de pompa de potasiu şi este de obicei discutat împreună cu procesul complementar al expulzării sodiului din spaţiul intracelular unde se cunoaşte că prezenţa sa are consecinţe nefavorabile. Realizarea unui asemenea flux dirijat de potasiu întîlneşte la un moment dat bariera membranală a structurilor lipidice a cărei traversare nu este posibilă de către un cation atît de hidrofil cum este potasiul. Tocmai în scopul depăşirii acestui impediment, transportul activ al potasiului recurge la o soluţie foarte caracteristică : complexarea biologică. Iată un caz de "complexare" a unui cation provenit de la un element al grupei principale I şi care deci nu manifestă un deficit nominal de sarcină (şi nu are în structura electronică vacuităţi individualizate aşa cum este cazul elementelor tranziţionale). Aici este vorba mai curînd de un deficit global de sarcină şi care are deci o distribuţie omogenă şi deci va admite compensări după direcţii repartizate simetric. O asemenea trăsătură ar putea fi considerată chiar cu mai multă atenţie şi va conduce la concluzii destul de interesante. Este în afara oricărei îndoieli faptul că unii compuşi (actina, monoactina etc.) au fost sintetizaţi în biosisteme cu scopul precis de a complexa potasiul, ei servind în mod evident acestui scop[1]. Nu este prin urmare nimic nepotrivit în a considera că ei răspund structural necesităţii de a complexa potasiul, sinteza lor fiind subordonată total acestui scop. Cu alte cuvinte ne găsim în faţa unui ligand creat "ab inițio" pornind de la modelul cationic. Sinteza acestui compus în sistemele vii urmează un model relativ simplu, care aminteşte în mod izbitor sinteza sistemului porfirinic. Există un anumit număr de asemănări, după cum există şi un anumit număr de diferenţe între cele două tipuri de structuri şi de sinteze. Aşa cum reiese din figura 1 sinteza comportă esterificarea ciclizantă a 4 unităţi furanice bifuncţionale (-COOH şi -OH)

După cum se observă din aceeaşi reprezentare (fig.1) desfacerea hidrolitică a structurii furanice (în fapt o inversare a unei etape sintetice) conduce la un acid carboxilic triolic (acidul $2CH_3,3,6,7$ trihidroxioctanoic). De la acesta ar fi posibilă prin eterificare intramoleculară şi formarea unei structuri piranice. De prisos să se mai sublinieze că într-o asemenea situaţie tetramerul ciclic ar avea un perimetru mai

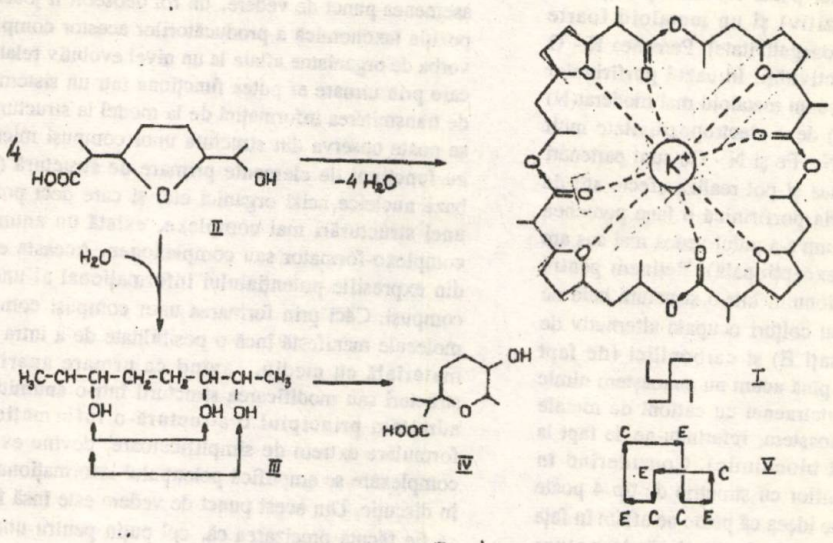
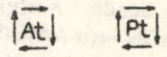


Fig. 1

scurt (deci ar îmbrăca mai greu cationul) şi ar impune dificultăţile spaţiale derivate din izomerismul scaun-baie al structurii de tip ciclohexanic şi ar impune oxigenului eteric (vital interesat în complexarea cationului) vecinătatea precis incomodă şi nedorită a unei grupări metil. Pentru a pune în evidenţă mai bine sensul acilant al procesului esterificării în figura 1 s-au folosit săgeţi pentru a marca valenţele dintre carbonul şi oxigenul carboxilic al grupării esterice (-COO-). În fine revenind la chestiunea comparaţiei dintre sistemele porfirinice şi nonactinice, este momentul să fie subliniate unele asemănări, precum şi unele diferenţe : 1. Aşa cum se observă şi în cazul geometriei moleculei porfirinice, se poate imagina şi în acest caz o cruce descrisă de cele 4 structuri hetero (penta) ciclice. 2. În raport cu această imagine, datorită mecanismului sintetic, se observă o deplasare absolut regulată a unor elemente structurale (cum ar fi radicalii alchilici) care se plasează în permanenţă în aceleaşi poziţii faţă de heterocicli. Imaginea rezultată este aceea a unei zvastici perfecte. Este însă foarte important de reţinut că aceasta constituie o primă, şi majoră, diferenţă în raport cu structurile porfirinice, unde acest tip de structură era categoric respins. Acest fapt ar putea deriva din aceea că sistemele porfirinice separau anumite proprietăţi ale cationului, în timp ce în cazul nonactinei cationul este transportat ca atare, în întregime, fără a i se impune vreo cerinţă specială. 3 . Structurile de tip porfirinic sunt aromatice şi implicit plane, în timp ce structurile actinice sunt nearomatice şi au o desfăşurare spaţială caracteristică, aşa cum reiese din schema(V). Forţele de legătură ale liganzilor cu cationii au în ambele situaţii o distribuţie radială cu diferenţa că în cazul porfirinelor dispoziţia radială este repartizată în primul rînd în plan (mai ales clorofila este o asemenea ilustrare), în timp ce în cazul structurilor actinice modelul radial este foarte omogen distribuit în spaţiu (nici o poziţie neputînd fi considerată ca privilegiată faţă de celelalte). Se poate spune că în cazul structurilor actinice se realizează o ecranare omogenă a cationului (de unde şi termenul de criptali pentru acest tip de compuşi), în timp ce în cazul structurilor porfirinice ligandul ecranează numai anumite zone, practic dirijînd manifestarea cationului spre zonele neacoperite. Ceva mai mult, se poate spune că liganzii de tip porfirinic, prin simetria lor proprie, impun norului electronic al cationului central o anumită geometrie, îl deformează în mod dirijat, "trag" de el în aşa fel încît acesta să adopte o anumită formă. 4 . În privinţa celor două cruci din sistemele discutate se va observa faptul că pentru sistemele actinice crucea se defineşte prin axele ce unesc atomi de O heterociclici, în timp ce pentru sistemele porfirinice crucea se defineşte prin axele ce unesc atomii de N heterociclici. Asupra sensului condensării celor 4 monomeri, în cele 2 situaţii diferenţele se pot observa în figura 2, în care sistemul actinic este notat At, iar cel porfirinic Pf.



Este remarcabil faptul că sistemele actinice se formează prin eliminarea H_2O, ca urmare a unui proces de esterificare (un fenomen curent), în timp ce sistemele porfirinice se formează prin eliminarea NH_3, ca urmare a unui proces de alchilare a unei amine cu o amină (un proces mult mai rar, dacă nu unic sau în orice caz de o importanţă unică). 5)În ambele cazuri heteroatomii sunt din aceeaşi specie (numai O la actine şi numai N la porfirine), dar în cazul actinelor atomii de oxigen participanţi la "crucea heterociclică" sunt toţi identici (ca substituţie), în timp ce în cazul porfirinelor ei sunt de cel puţin 2 tipuri(hidrogenaţi şi dehidrogenaţi), simetria fiind apoi perturbată şi mai mult prin substituenţi puternic individualizaţi. În cazul actinelor se mai defineşte o a doua cruce, care este "crucea carbonilică", formată din atomi de O carbonilici ai grupei carboxilesterice. Şi aceşti atomi sunt identici (fig.1).

Vorbind despre cele două tipuri de atomi de oxigen trebuie reţinut faptul că între ei există o diferenţă exprimabilă în tăria legăturii pe care o realizează cu atomul de potasiu. În acest sens este deci normal ca între doi atomi succesivi de O(dintre care unul este eteric, iar celălalt carboxilic) există o cădere (sau creştere) a tăriei de legare a potasiului. Acest lucru s-ar traduce grafic prin folosirea (fig.1) a unor săgeţi (distribuite, cum se vede, remarcabil de omogen). În cazul porfirinelor o anumită "egalizare" a atomilor de azot(N) este posibilă numai la compuşii hemici, clorofilele şi cobirinele excluzînd o asemenea posibilitate. 6) În fine, din punct de vedere al caracterului electrochimic se remarcă faptul că în actine se

întîlnesc parteneri de combinare de o extremă reactivitate: un metal alcalin foarte caracteristic, poate cel mai tipic (şi deci un element foarte electropozitiv) şi un metaloid foarte caracteristic (al doilea ca electronegativitate). Perechea K - O este o pereche a extremei reactivităţi. În cazul porfirinelor hemice şi cobirinelor se întîlnesc un metaloid mai moderat(N) şi metale tranziţionale (Fe, Co) de o electropozitivitate mult inferioară celei a K. Perechea N - Fe şi N - Co sunt parteneri mai "potoliţi" (şi poate de aceea şi pot realiza efecte atît de particulare). O excepţie în seria porfirinică o face perechea clorofiliană N-Mg (care după cum s-a putut vedea mai sus are o purtare valenţială cu totul excepţională). Reţinem pentru sistemele actinice plasarea cationului într-o structură baie de tip ciclooctotetraenic (fig.1) cu colţuri ocupate alternativ de atomi de oxigen eterici (notaţi E) şi carbonilici (de fapt carboxilici, notaţi C). Curios, pînă acum nu cunoaştem nimic despre " criptali" ai ciclooctotetraenei cu cationi de metale "tranziţionale". (Zicem nu cunoaştem, referindu-ne de fapt la compuşi de acest tip cu rol biochimic). Considerînd în ansamblu problema megaciclurilor cu simetrie de tip 4 poate că nu ar fi lipsit de sens a reţine ideea că poate ne aflăm în faţa unui arhetip structural cu evoluţie dirijată de natura partenerului metalic. În privinţa acestui proces de sinteză complementară pe care o considerăm o manifestare a principiului biomimetismului este oportun să fie subliniat faptul că el reprezintă o practică nu numai foarte amplă a biosistemelor, dar în acelaşi timp şi de o importanţă fundamentală pentru desfăşurarea vieţii. Biosinteza după model este fundamentală ca procedeu de manevrare a informaţiei ereditare. Astfel modelul semiconservativ al autoreduplicării ADN(ADN → ADN) care este un transfer de informaţie a ADN spre elementele unei viitoare celule (respectiv ADN-ul acelei celule), este un exemplu elocvent şi în acelaşi timp simplu prin simetria perfectă (ADN → ADN). Dar pe măsură ce informaţia se materializează simetria model-structură sintetizată scade. Astfel apare sistemul ADN→ARNm şi apoi ADN →(α AA)n (în care prin (αAA)n se înţelege lanţ peptidic, iar prin săgeată se evidenţiază sensul transferului informaţiei). În fine în fiziologia unor procese patologice, cum ar fi infecţia virală, apare sistemul biosintetic ARN (ADN)v → ADNg, (în care indicele v are semnificaţia viral, iar g = gazdă). Din punct de vedere al acestei reprezentări se poate spune că există şi cuplul informaţional K^+ - nonactină (monactină). Rămîne de precizat un element a cărui importanţă ar putea fi deosebită pentru ideile de mai sus : este (şi dacă este, atunci în ce măsură) importantă prezenţa K^+ pentru sinteza in vivo a monactinei. Personal înclinăm să credem că prezenţa K^+ - este obligatorie pentru sinteza macrociclului (evident urmărind analogiile cu biochimia (AN)n), căreia îi serveşte ca model. În susţinerea unui asemenea punct de vedere, un rol deosebit îl joacă pentru noi poziţia taxonomică a producătorilor acestor complexanţi (este vorba de organisme aflate la un nivel evolutiv relativ modest şi care prin urmare ar putea funcţiona într-un sistem mai simplu de transmiterea informaţiei de la model la structură). Aşa cum se poate observa din structura unor compuşi micromoleculari cu funcţiuni de elemente primare de structură (aminoacizi, baze nucleice, acizi organici etc) şi care deci pot sta la baza unei structurări mai complexe, există un anumit potenţial complexo-formator sau complexogen. Aceasta este încă una din expresiile potenţialului informaţional al unor asemenea compuşi. Căci prin formarea unor compuşi complecşi aceste molecule manifestă încă o posibilitate de a intra într-o relaţie materială cu mediu, avînd ca urmare apariţia unei noi structuri sau modificarea structurii într-o anumită zonă. Dacă admitem principiul o structură-o informaţie (desigur o formulare extrem de simplificatoare) devine evident că prin complexare se amplifică potenţialul informaţional al structurii în discuţie. Din acest punct de vedere este însă foarte necesar să fie făcută precizarea că, cel puţin pentru unele molecule, există un potenţial complexogen primar şi unul secundar. Potenţialul complexogen primar reprezintă capacitatea complexo-formatoare tocmai a acelor funcţiuni chimice care fac din compusul în cauză biomolecula cu rolul cunoscut. Acesta este cazul, de exemplu, al α-aminoacizilor, la care potenţialul complexogen primar este asigurat de cele două funcţiuni caracteristice ($-NH_2$ şi -COOH). Acest potenţial complexogen vine (cel puţin parţial) în concurenţă cu funcţiunea principală (aceea de policondensare pentru formarea lanţului peptidic). Desigur peptidele mai manifestă o complexogenitate reziduală, dar destul de diferită de cea originară a aminoacizilor, dar ea îmbracă deja forme care nu mai au un caracter atît de particular. Unele din aceste complexări "secundare" s-au dovedit fundamentale pentru chimia proteinelor, unde au constituit baza unor determinări celebre şi totodată de un mare rafinament[2]. În schimb potenţialul complexogen secundar se referă la zone ale moleculelor care nu sunt direct implicate în realizarea rolului fiziologic pentru care ele au fost sintetizate. Un asemenea potenţial complexogen este mult mai important decît cel primar şi nu este afectat de procesele în care sunt implicate grupele care generează potenţialul complexogen primar. Asupra potenţialului complexogen primar, atunci cînd el este unicul manifestat de unii aminoacizi, în afara celor afirmate mai sus, ar mai fi de prezentat cîteva situaţii interesante (fig.3).

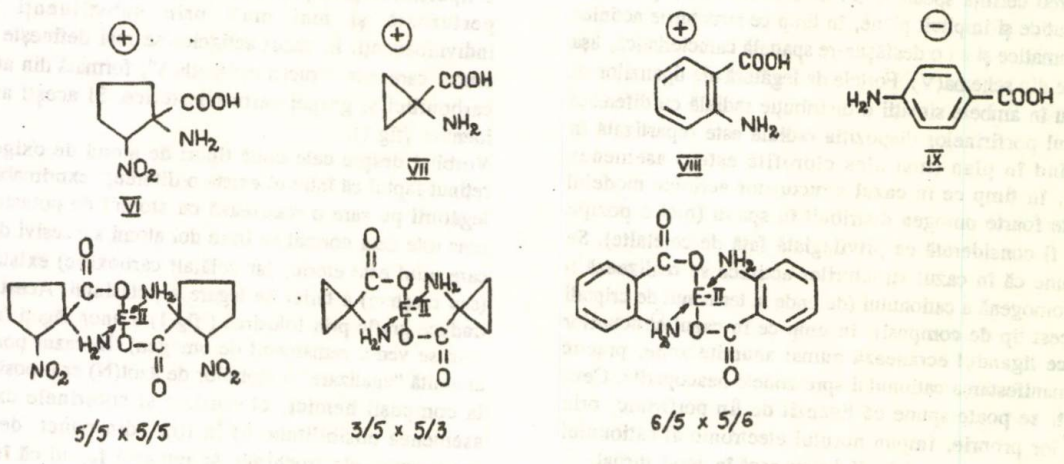


Fig. 3

Este vorba de anumiţi aminoacizi particulari, cum ar fi acidul c-pentan-2-nitro-1-amino, 1-carboxilic (VI), produs de Aspergillus wentii (şi găsit în mediile lui de cultură) şi acidul c—propan-1-amino-1-carboxilic(VII) produs de unele soiuri de mere şi pere (şi găsite în mustul acestora înaintea coacerii). În opoziţie cu acestea (din punct de vedere al structurii complecşilor ce se pot forma), acidul antanilic (VIII), o adevărată placă turnantă a metabolismului aminoacidic, este un complexogen banal, aşa cum izomerul para, acidul p-aminobenzoic(IX), nu are capacitate complexogenă, dar în acelaşi timp nici polimer formativ, (decît în măsură extrem de redusă). Aşa cum se poate observa în figura 3 sunt prezentaţi cei 4 aminoacizi, care posedă numai potenţial complexogen primar(VI, VII, VIII) sau nu posedă deloc (IX). Deasupra fiecăruia este semnul + pentru cei complexogeni şi - pentru acomplexogeni. În rîndul al-II-lea sunt date structurile eventualului complex cu un cation tranziţional bivalent (E, II), iar în rîndul al-III-lea o propunere de reprezentare schematică în care cifrele reprezintă gradul ciclicităţii (ciclurile aromatice fiind subliniate). Rîndul III prezintă un fel de formula compusului ciclic-chelatic.

Revenind la fondul chestiunii se impune remarca referitoare la statutul acestor α-aminoacizi : aceştia sunt "neproteici" şi, evident, necodificabili. Fără excepţie aceşti aminoacizi au roluri fiziologice absolut particulare (unele foarte bine cunoscute, altele mai puţin) în care încatenarea de tip peptidic nu joacă nici un rol sau în orice caz unul foarte, foarte modest. Acest fapt face logică ideea unei complexogenităţi primare nerestrînse de funcţiunea peptidică a celor 2 grupe complexo-formatoare. După cum se remarcă din structura celor 3 complecşi, ultimul este în totalitate în plan, în timp ce pentru primii doi structurile cicloalcanice sunt perpendiculare pe planul reprezentării. În cel de al-II-lea caz această situaţie este fără urmări în timp ce în primul caz apare consecinţa existenţei a doi izomeri posibili. Chiar şi în afara acestei situaţii, compusul (VI), care este un antibiotic, ridică o interesantă problemă sterică : grupa NO_2 (indiferent de izomer), se plasează în vecinătatea (deasupra sau dedesubtul) cationului complexat, apărînd ca posibile interacţii electronice derivate din această apropiere. Această situaţie mai ridică încă o problemă deosebit de importantă şi în legătură cu statutul valenţial al cationului(care nu poate fi într-o stare prea avansată de reducere fără a pune problema unei interacţii redox cu grupa -NO_2). Asupra acestei probleme se va mai reveni în cazul unui alt antibiotic fungic-feroverdina[3]. În fine, pentru a marca nu numai diferenţele (referitoare la compuşii VIII şi IX) trebuie să se reţină faptul că este vorba de doi izomeri, că aceştia au roluri fiziologice foarte importante (ambii precursori ai unor vitamine), dar că este vorba (şi aici intervine asemănarea) de izomeri din aceeaşi categorie. Adică dintre cei trei izomeri posibili, *o*, *m*, şi *p*), se poate observa că au rol fiziologic numai cei care au cele două funcţiuni (-COOH şi -NH_2) plasate în poziţiile chinogene (adică *o* şi *p*). Despre importanţa fiziologică a izomerului meta nu se cunoaşte încă nimic pînă în momentul de faţă. Chiar dacă momentan faptul ar părea nesemnificativ, considerăm totuşi că este vorba de o motivaţie informaţională, potenţialul chinogen amplificînd de fapt potenţialul informaţional, aşa cum tot informaţională este şi semnificaţia faptului că izomerul orto este complexogen, în timp ce izomerul para nu este. Fiind complexogen şi deci informaţional mai puternic, izomerul orto se dovedeşte a avea un rol fiziologic mai amplu, participînd la mai multe căi metabolice, în timp ce izomerul para îşi limitează existenţa la o singură utilizare. În sfîrşit să remarcăm paradoxul, deşi oarecum mai apropiat de α- aminoacizi (ca principii structurale) izomerul orto este un aminoacid categoric

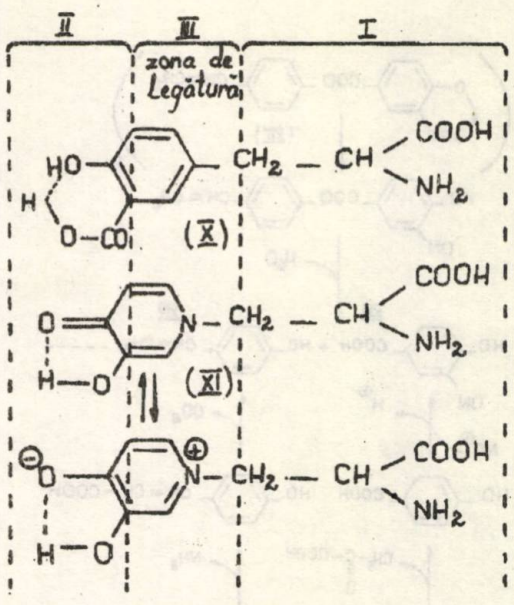


Fig. 4

nepeptidic, în timp ce izomerul para (care în nici un fel nu sugerează structura α - aminoacidică) îşi exercită funcţiunea numai în mod peptidic (abaterea de la modelul peptidic prin substituirea grupei -COOH prin -SO_3H fiind violent pedepsită prin apariţia unor efecte de tip antibiotic). Există însă şi molecule de aminoacizi în care este foarte bine vizibil un potenţial complexogen secundar (manifestat între altele şi prin realizarea unor structuri chelatice intramoleculare. Aceştia, aşa cum se poate observa din figura 4, prezintă trei zone structurale, mai mult (compusul X) sau mai puţin (compusul XI) distincte.

Compusul (X) izolat din seminţele de Reseda odorata L., aşa cum se poate observa, este un derivat al tirozinei. Întreaga lui individualitate şi totodată cauză a potenţialului complexogen secundar, este prezenţa grupei-COOH în poziţia orto faţă de gruparea -OH fenolică. În acest fel apare o zonă structurală de tip salicilic pentru care este absolut inutil să se mai sublinieze formarea compuşilor ferosalicilici. Să mai fie amintit faptul că tocmai Fe este cel mai susceptibil de a fi complexat? Şi dacă da, atunci mai este vreun dubiu asupra importanţei biologice a procesului complexării în această situaţie? În fine trecînd la compusul (XI), mimozina, găsit în Mimosa pudica L. şi în frunzele şi seminţele de Leucaena glauca L., este remarcabil că se reunesc în această structură atît un derivat piridinic (oxidat, dar totuşi provenind tot de la structura piridinică), cît şi un derivat de tip chinonic. Tocmai această structură chinonică asigură şi legarea fără probleme a restului aminoacidic alaninic, precum şi constituirea structurii chelatice. Altfel spus tocmai manifestarea potenţialului chinogen al moleculei, face posibilă existenţa zonei complexogene secundare. O ultimă remarcă asupra structurii chinoide : a fost preferată structura p-chinonică celei o-chinonice(derivată de la structura "originară" aromatică o-dihidroxilică). Aşa cum structura arată cu claritate formarea chelaţilor metalici cu liganzi oxigen-fenoxidic/oxigen carbonilic este cea mai probabilă. Asupra faptului că ar mai fi fost posibile şi alte structuri ale compusului nu este cazul să se insiste, importantă rămîne alegerea celei prezentate, ca o dovadă a urmăririi de a instala un anumit (şi numai un anumit) potenţial complexogen (poate şi el adresat tot fierului). Dar dacă în privinţa compuşilor (X) şi (XI)(cărora nici rolurile fiziologice nu ne sunt prea limpezi) identificarea cationului

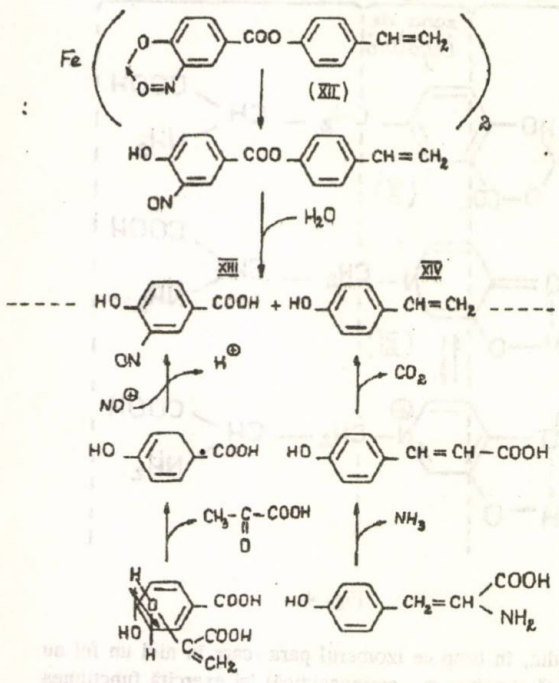


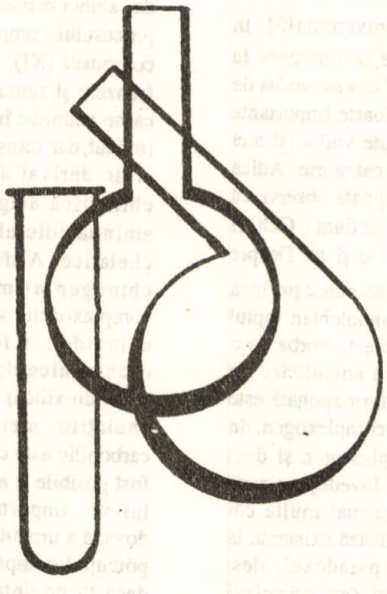
Fig. 5

complexat încă ar mai putea să nască dubii, acest lucru nu mai este valabil în cazul feroverdinei (fig.5) (XII), antibiotic prezent în mediile de cultură ale unor specii de Streptomyces L. Compusul există şi îşi manifestă activitatea antibiotică numai sub formă de complex feros. Compusul este remarcabil atît prin unicitatea sa (unicul nitrozoderivat natural), cît şi prin aceea că manifestă proprietăţile tipice ale unui nitrozoderivat (printre altele culoarea sa verde, care îi şi dă numele), deşi ar fi putut adopta şi structura oxidată la nucleu a unei chinon-oxime. Să se remarce concordanţa între atomul de Fe aflat în valenţa inferioară şi structura aromatică (redusă), precum şi faptul că un alt complexant (Ni sau Co) ar fi favorizat din contră structura chinon-oximică. Se poate vorbi de efectul stabilizant al complexării cu Fe, prin care se previne anularea funcţiei -NO (prin eventuala izomerizare la N-OH), fapt care ar antrena consecinţe fiziologice nedorite. Considerînd chestiunea structurii acestui compus în afara fenomenului complexării, se poate observa că forma acidă (nesalifiată prin complexarea cu Fe(II) este rezultatul unui proces de esterificare a doi compuşi fenolici : acidul 3-nitrozo-4-hidroxibenzoic (XIII) şi para hidroxi-fenil-etena(XIV). Compusul(XIII) componenta carboxilică a esterificării prezintă gruparea -NO în otro faţă de gruparea OH, ceea ce are o anumită semnificaţie. Nitrozarea fenolului decurge cu orientarea predominantă a grupei-NO în poziţia para şi numai cînd aceasta este ocupată, nitrozarea se face în orto. Prin urmare în cazul de faţă a avut loc o nitrozare a acidului p-hidroxibenzoic (adică în nucleu grupa-COOH este preexistentă grupei-NO). Acest lucru este concordant cu posibilitatea formării acidului p-hidroxibenzoic din acidul chorismic prin eliminarea unui mol de acid piruvic (fig.5). În ceea ce priveşte cel de al doilea component, componentul fenolic al esterificării, acesta poate proveni din decarboxilarea acidului para hidroxicinamic, format la rîndul lui din dezaminarea tirozinei, printr-un proces destul de practicat în metabolismul anumitor aminoacizi. În acest fel, exemplul ales se dovedeşte a proveni tot din aria metabolică a aminoacizilor.

MIHAI ZAMFIR

Bibliografie

1. DRĂGULESCU, C. şi PETROVICI, E., Chimia structurală modernă. Chimia coordinaţiei 8, Ed.Acad.R.S.R., 1977, p.298.
2. MILLER, G.L., BLUM, R., GLENNON, W.E. şi BURTON, A. L., Anal.Biochem., 1, nr.2, 1960, p.127.
3. BODEA, C., Tratat de biochimiei vegetală, **III**, Ed.Acad. R.S.R., 1966, p.2731



Noi direcţii de orientare în dezvoltarea industriei chimice

In contextul speculaţiilor privind Orientul Mijlociu şi Europa de est şi al incertitudinii în legătură cu viitoarele preţuri ale ţiţeiului, precum şi al recentelor modificări structurale din întreaga lume, majoritatea industriilor cu organizare şi statut relativ ambigue s-au văzut nevoite să-şi reevalueze strategia de dezvoltare în anii ' 90.

Printre ele se situează cu certitudine şi industria chimică. In ciuda profiturilor obţinute în anii '80 este necesară o reorganizare, concretizată în abordarea pentru viitor a unui nou făgaş mai îndrăzneţ, rupt de vechile modele tradiţionale, în vederea menţinerii profitabilităţii.

Este dificil ca această convingere să se înrădăcineze în modul de gîndire a marii majorităţi a directorilor de companii, pînă acolo încît aceştia să renunţe la abordarea tradiţională a problemelor.Aceasta deoarece în anii '80 în industria chimică s-a înregistrat o îmbunătăţire (s-ar putea spune dramatică) a rezultatelor, concretizate în profituri record în cea de a doua jumătate a deceniului IX. Dincolo de aceste succese răsunătoare, rămîne acea rată a profitabilităţii investiţiilor situată sub cea medie din industrie în cea mai mare parte a deceniului. Mai pe scurt, chimia a rămas vulnerabilă şi nesigură din punct de vedere financiar, chiar într-o perioadă favorabilă, în ciuda eforturilor de reechilibrare a portofoliilor produselor şi de reducere a preţurilor.

Necesitatea schimbării în industria chimică se impune ca urmare a lipsei unui fundament solid de susţinere a nivelului profitului, în eventualitatea unor perioade nesigure şi a creşterilor exigenţei clienţilor. Profiturile fabuloase ale deceniului trecut nu se explică prin creşterea volumului producţei sau prin restructurarea capacităţilor; oricum rata de creştere a industriei chimice s-a situat doar uşor deasupra celei înregistrate de produsul naţional brut.

Inlocuirea materialelor tradiţionale cu altele noi a oferit cîteva exemple de ceea ce înseamnă potenţialul adecvat de piaţă, cu excepţia cîtorva sectoare, cum ar fi cel al tehnopolimerilor, al îndulcitorilor artificiali şi al cîtorva produse farmaceutice. In esenţă, structura chimiei în multe sectoare de activitate, ce produceau chimicale organice de bază şi materiale plastice (care aduceau aproximativ 70% din profiturile în chimie, cu excepţia produselor farmaceutice), nu s-a modificat suficient pentru a suscita interesul, oferind un climat de cooperare. Preţurile practicate erau similare la majoritatea celor implicaţi în producţia acestor sectoare.

Creşterea profiturilor pentru deceniul trecut s-a datorat în mare parte factorilor externi. Mulţumită costurilor reduse ale ţiţeiului, producerea polietilenei sau a etilenglicolului s-a dovedit mai ieftină în Europa de vest decît în Orientul Mijlociu. De asemenea, contrar aşteptărilor, nu s-a înregistrat o sporire a capacităţii conform planificărilor, iar profiturile au sporit.

In prezent competiţia este relansată. Multe companii şi-au extins sau îşi extind capacitatea, anticipînd o continuă dezvoltare; aceasta va duce la o permanentă supracapacitate, ţinînd cont că preţurile ridicate ale ţiţeiului şi activitatea economică redusă probabil vor slăbi cererea în actualul deceniu.

Industria chimică prezintă labilitate; se confruntă cu noi utilizatori finali, cu clienţi tot mai exigenţi în ceea ce priveşte preţul şi cu noi cerinţe de protecţie a mediului; multe pieţe sînt şi ele labile - spre exemplu, piaţa produselor din materiale plastice şi a materialelor de construcţie.

Industriile constructoare, de decoraţiuni interioare şi de ambalaj preiau cam 60% din producţia de bunuri din materiale plastice, ele nefiind totuşi debuşee pentru industria în dezvoltare a materialelor avansate. Din producţia acesteia din urmă, peste 60% este absorbită de industriile aerospaţială, a automobilelor şi cu profil electric.

Sînt necesare noi direcţii de implicare, în vederea dezvoltării domeniului materialelor speciale, cum ar fi puternica implicare în domeniul proiectării, ajutînd astfel clientul să formuleze noi şi noi cereri. Alţi clienţi - spre exemplu industriile de tratare a apelor reziduale, au noi exigenţe în domeniul ambalării. Industriile textilă şi de automobile reclamă ameliorări structurale şi continue în raportul cost / beneficiu la produsele chimice şi vor să se elibereze de creşterea ciclică a preţurilor.

Unele industrii ameninţă chiar industria chimică prin integrarea pe verticală, care de altfel a şi fost practicată de către industria covoarelor sintetice.

In sfîrşit, leit-motivul perioadei actuale îl reprezintă protecţia mediului, care implică noi provocări din punct de vedere tehnic, organizatoric şi al preţului.

Vom prezenta în continuare cîteva principii directoare ce au ca scop reducerea vulnerabilităţii la acţiunea forţelor externe şi concretizarea multiplelor posibilităţi ale companiilor. Aceste principii cuprind esenţa unei noi abordări a situaţiei actuale; ele vor conduce la elaborarea unei noi viziuni, proprie fiecărei companii şi la construirea unui nou profil al acestora. A se baza pe fostele modele structurale stereotipe - iată o imposibilitate sau cel puţin o carenţă gravă în strategia conducerii companiilor. Cele cîteva principii , care trebuie luate deosebit de serios în atenţie, sînt specializarea şi aprofundarea unor domenii de interes mai restrînse, flexibilitatea şi rapiditatea de acţiune, înţelegerea corectă a nivelului ineficienţei pieţei şi introducerea unor noi structuri organizatorice.

Specializarea în domenii mai restrînse. Majoritatea companiilor chimice şi-au diversificat treptat gama de produse. Multe şi-au consolidat de asemenea, poziţia în producerea specialităţilor. Prin diversificarea şi complicarea operaţiunilor companiile au permis unor aşa- zise costuri "ascunse" să se strecoare, fiecare nou produs sau variantă de produs a atras costuri crescute.

Pentru a supravieţui anilor' 90 vor fi necesare mai multe schimburi comerciale şi pieţe de desfacere decît în anii'80. Aceste modificări vor servi la sporirea interesului faţă de structura industriei şi la reducerea complexităţii costului pentru producători. Există dovezi clare că societăţile cu cel mai mare grad de specializare obţin în general cele mai bune rezultate financiare. De aceea, chiar şi cele mai mari companii vor fi obligate să-şi restrîngă domeniul de activitate- în sensul specializării pe anumite produse.

Tendinţa este deja evidentă; ICI încearcă să renunţe la sectorul de îngrăşăminte; Himont se axează pe polipropilenă, încercînd să deţină supremaţia mondială. General Electric Plastics tinde spre poziţia de frunte în domeniul tehnopolimerilor; Gechem şi-a lichidat toate afacerile, cu excepţia celor legate de produsele expandate; Schering se axează în prezent aproape exclusiv pe produse farmaceutice.

Mai mult decît atît, nu toate domeniile de activitate trebuie dirijate global. Companiile vor să se asigure că poziţia lor corespunde geografic cu piaţa vizată. Spre exemplu, conducerea unei activităţi în domeniul parfumurilor reclamă o prezenţă a centrelor de dezvoltare a produselor la New York, Paris şi Tokio şi unităţi locale de producţie, în timp ce o afacere în domeniul aromelor poate fi condusă mult mai uşor,

unităţile producătoare fiind situate lîngă zonele cu consum mare de alimente.Cooperarea cu alte companii a fost experimentată sub forma societăţilor mixte şi a aranjamentelor contractuale. Totuşi, inerţia s-a dovedit mare în angrenarea în asemenea alianţe, atît pe verticală cît şi pe orizontală.

Societăţile mixte sînt viabile, deşi contractele sînt dure din punct de vedere al termenelor. O simplă cooperare este mai selectivă din punct de vedere al obligaţiilor ambilor parteneri. O adevărată cooperare compromite independenţa fundamentală a fiecărei companii şi presupune control asupra acţiunilor. Deosebit de important este să se subestimeze dificultăţile conducerii unei astfel de cooperări şi nevoia ambilor parteneri de a avea un veritabil interes în a lucra împreună de pe poziţii egale.

Alimentarea cu materii prime din exterior poate fi, în multe cazuri, mai eficientă decît integrarea verticală. Cîtă vreme multe pieţe de materii prime au tendinţa de a deveni mai eficiente şi de anvergură internaţională, nu prea mai există argumente în favoarea producerii locale a materiilor prime şi a continuării construcţiei de complexe integrate.

Flexibilitatea şi rapiditatea în acţiune.

Decizia de a investi sau nu la momentul oportun este hotărîtoare în a menţine un interes sporit pentru structurile industriale şi pentru demonstrarea unei implicări şi a unei administrări eficiente. Modelul tipic de efectuare a investiţiilor a dus nu numai la un interes scăzut pentru structurile industriale, ci şi la o trecere de la stabilirea preţului pe bază de valoare la stabilirea acestuia pe bază de costuri. Exprimat simplu, stabilirea preţului apare în două medii: unul concentrat şi unul perfect competitiv. Intr-un mediu concentrat, preţul se bazează pe ceea ce piaţa poate suporta şi este, de aceea, bazat pe valoare sau pe cerere. Intr-o competiţie perfectă, preţurile se vor situa între nivelul stabilit de furnizorul marginal (producătorul în cazul căruia preţul realizat per produs este egal cu costul de producţie) şi cel stabilit de orice nou concurent. Cînd cererea creşte rapid, într-o afacere, care ia amploare, şi apare o criză a capacităţii, preţul creşte peste costul stabilit de producătorul marginal, atingînd un nivel, care face ca reinvestirea să suscite interesul.

Tipic pentru industria chimică, liderul existent nu doreşte să investească într-o instalaţie suficient de mare pentru a acoperi complet golul de capacitate şi pentru a dobîndi dreptul de preempţiune, deoarece realizează că riscul este prea mare sau că trebuie să ia din fondurile de investiţii ale altor sectoare de activitate. Ca rezultat, noii concurenţi pătrund pe piaţă, diferenţele între preţurile practicate de aceştia şi cei anteriori scad, intensitatea competiţiei scade, iar preţul scade la costul producătorului marginal, ducînd la o profitabilitate globală mai redusă. Majoritatea afacerilor legate de răşinile sintetice au evoluat astfel. Una dintre foarte puţinele companii, care au încercat o abordare preemptivă, este Nutra Sweet, care îşi păstrează poziţia de lider în foarte prosperul sector al îndulcitorilor artificiali.

Cînd o afacere se maturizează şi dezvoltarea ei încetineşte, furnizorii existenţi suplimentează capacitatea în faza ascendentă a ciclului economic, în ipoteza că preţurile vor rămîne deasupra costului stabilit de furnizorul marginal. De îndată ce investiţiile în capacităţi au fost făcute, gradul de utilizare a capacităţii scade din nou, iar preţurile revin la nivelul costului. Extinderile de capacitate în acest context nu aduc niciodată profituri adecvate pe termen lung. Mai mult, este dificil să crească profiturile prin reduceri de cost legate de îmbunătăţirea procesului tehnologic, deoarece acestea pot fi susţinute foarte rar. In această situaţie se află sectorul produselor petrochimice de larg consum: acele companii care au făcut investiţii tradiţionale pentru îmbunătăţirea procesului de producţie au înregistrat profituri mici; numai cele care au înţeles bine încadrarea perfectă în timp a opţiunilor cumpărare/vînzare au obţinut profituri adecvate. Pe scurt, plasarea optimă a momentului investiţiei este adesea mai importantă decît actul în sine. Cu cît o companie este mai flexibilă în a se angrena sau a ieşi dintr-o afacere, cu atît mai bune vor fi rezultatele ei financiare.

Înţelegerea ineficienţei pieţei. Ineficienţele pieţei rezultă în urma modului de dirijare a companiei relativ la piaţă. In general nu se cunoaşte bine cînd această ineficienţă există cu adevărat şi cînd nu. Există mai multe surse potenţiale care generează insuficienţa pieţei. In particular, instalaţiile proprietate de stat pot dispune de capacităţi, independent de utilizarea globală a capacităţii în industria la care participă. Furnizorii îşi pot extinde raza de acţiune asupra unui număr limitat de regiuni şi segmente de piaţă şi este probabil să prezinte o oarecare inerţie în modificarea distribuţiei capacităţii şi a pieţei.

Există, în general, două situaţii frecvente în industria chimică. Pe de o parte, în perioadele cu grad mare de utilizare a capacităţii-cum a fost cazul în ultima parte a deceniului IX-oamenii manifestă convingerea greşită că ineficienţele pieţei survin chiar şi în sectoarele cu o competiţie deosebit de intensă, spre exemplu în sectorul bunurilor de larg consum, deoarece preţul se situează deasupra costului practicat de furnizorul marginal. Pe de altă parte, în perioadele cu grad redus de utilizare a capacităţii- cum s-a întîmplat la începutul anilor '80 - se recunoaşte existenţa unei ineficienţe a pieţei în multe sectoare, dar i se subestimează amploarea şi ceea ce trebuie făcut în vederea menţinerii viabilităţii afacerii.

Înţelegerea insuficientă a ineficienţei pieţei a avut ca efect un management cu o viziune incorectă asupra interesului pe piaţă şi care influenţează negativ vulnerabilitatea sectorului chimic. In anii '80, aceasta a dus în mod frecvent la o restructurare incompletă, deseori concretizată în prognoze neveridice pentru preţuri, în investiţii nepotrivite şi în decizii de retragere a investiţiilor, precum şi în menţinerea unor structuri nejustificate ale costului. Înţelegerea acestei probleme tinde să devină de mai mare importanţă pentru industrie în ultima vreme, cîtă vreme noile evenimente cum ar fi înfiinţarea pieţei europene unice, deschiderea pieţelor din Europa Centrală şi emulaţia industrială în regiunea Pacificului pot duce la dispariţia ineficienţelor pieţei.

Noua organizare structurală a companiilor. Inceputul anilor '80 a surprins companiile din industria chimică în plin proces de reducere a costurilor şi de modificare a organizării.

Totuşi, ele nu au mers atît de departe încît să îndepărteze costurile ascunse din structura costurilor produselor lor şi să mute bariera organizatorică pînă în "prima linie".

Multe companii încă n-au ajuns la stadiul în care să-şi grupeze activităţile similare într-o singură unitate organizatorică, cu responsabilitate funcţională completă. Mai mult decît atît, ele continuă să combine activităţi de profile diferite într-o singură unitate organizatorică. In cadrul diviziilor de producţie (de exemplu produse chimice de bază, specialităţi, produse faramceutice, produse agrochimice, textile etc.), blocurile structurale funcţionale sînt deseori cele dominante şi nu cele avînd la bază unităţi cu activităţi similare. Directorii de producţie sînt responsabili pentru coordonarea activităţilor similare, dar care se întrepătrund aparţinînd de structuri funcţionale diferite; ei nu au însă controlul asupra activităţii unice de bază necesară în sectorul pe care îl conduc. De precizat că o structură funcţională cuprinde sectorul de cercetare-dezvoltare, de producţie şi de marketing.

Cele mai eficiente unităţi structurale pentru noul design organizatoric vor fi unităţile autonome din prima linie, similare ca activitate, destinate pieţelor de utilizatori finale. Companiile pot răspunde acestei provocări legate de noua structură organizatorică în diverse moduri.

Ele pot alege dintr-o gamă largă de modele organizatorice ce presupun:1) adaptarea unităţilor de la nivelul inferior la tipul de activitate şi decizii reclamă afacerea preluată şi separarea structurală a unităţilor respective, minimizînd totodată resursele care li se repartizează;2) gruparea afacerilor în divizii, simultan cu descentralizarea funcţională şi cu definirea de nivele adecvate de coordonare între structurile funcţionale respective şi afacerile în sine; 3) asigurarea unei superstructuri flexibile, cu roluri de dirijare ce pot varia ca importanţă, adaptate gradului necesar de implicare managerială a fiecărei divizii şi activităţi.

Eficienţa unei activităţi va fi astfel determinată nu atît de structura sau de principiile tradiţionale de organizare, cît de modelul de funcţionare de la nivelurile inferioare.

In general, activităţile legate de bunurile de larg cosum vor avea tendinţa de a prezenta o structură funcţională de sine stătătoare, cu un grad relativ ridicat de centralizare în luarea de decizii, ceea ce le va permite să se axeze pe administrarea capacităţilor şi controlul costului. Numai activităţile critice tehnice de vînzare, de producţie şi de distribuţie vor fi menţionate, pentru construirea unei structuri organizatorice.

Pe de altă parte, activitatea în domeniul specialităţilor va prezenta o abordare cu un grad mai mare de descentralizare în luarea de decizii, concentrîndu-se pe satisfacerea necesităţilor clienţilor. Avînd în vedere acest fapt, activităţile dedicate unui utilizator final vor fi deseori grupate.

Extrema variantă pentru management-ul diferenţial este deteriorarea separată a unei afaceri particulare, ce asigură autonomia completă şi responsabilitatea clară pentru toate resursele. Această structură poate genera stimulente unice pentru patroni, permiţîndu-le să se identifice cu afacerile lor "izolate".

In practică, diferenţierea activităţilor din "prima linie" este adesea foarte dificil de implementat, în special datorită utilizării în comun a facilităţilor de producţie şi a legăturilor cu instalaţia producătoare şi cu reţeaua de distribuţie. De aceea diferenţierea activităţilor este deseori implementată doar pentru funcţiunile de marketing şi vînzări.

Multe companii vor menţine structuri hibride; altele trec deja la un management diferenţial. ICI a renunţat la structura de matrice complexă geografică/divizională, împărţind compania-mamă în două mai mici, ce înglobează activităţi mai mult sau mai puţin omogene. A creat, de asemenea, divizii globale de producţie susţinute de consilii regionale de administraţie.

Aceste divizii deţin responsabilitatea strategiei aplicată de companie în întreaga lume, controlînd pe cît posibil resursele necesare implementării. Aceasta a avut ca rezultat o mai bună concentrare spre piaţă, o eficienţă sporită în luarea de decizii şi o mai bună utilizare a resurselor. Dow lucrează în prezent pentru elaborarea unei versiuni mai flexibile a organizării sale matriciale. După identificarea priorităţilor pentru fiecare sector de activitate, una din cele trei componente ale matricei, (structura funcţională, producţia sau zona geografică) este aleasă în vederea sporirii ponderii acesteia în orice proces decizional (faţă de ponderea pe care o au celelalte două componente).

Intre timp, Arco a creat două companii, Lyon dell Petrochemical şi Arco Chemical, fiecare dispunînd de propriile structuri juridice şi financiare.

In anii ce vor veni, companiile chimice vor trebui să renunţe la modelul tradiţiomal de dezvoltare, ce presupune pătrunderea cu precauţiuni pe piaţă. Vor trebui să devină mai dinamice, alegînd momentul oportun, în care să profite de poziţia de lieder deţinută, să abordeze noi zone sau pur şi simplu să se retragă. Iată o provocare formidabilă.Nu este posibil să credem că liderii industriei nu vor, sau nu pot să-i facă faţă.

Chemistry & Industry, 5 oct. 1992, p. 726

R.N.

Direcţii manageriale - Tehnica de comercializare a ideilor

In timp ce mulţi ingineri s-au instruit în domeniul specific activităţii pe care o desfăşoară, totuşi nu şi-au însuşit tehnica de a-şi vinde în mod eficient propriile idei. Astfel, inginerii şi alţi specialişti din domeniile respective au utilizat cîteva tehnici pentru a prezenta o propunere şi a o susţine în vederea acceptării acesteia.

Capacitatea de a vinde idei pentru un produs nou sau pentru îmbunătăţirea unui proiect sau a unor procedee poate avea un impact puternic asupra unui inginer. In S.U.A., specialiştii recomandă parcurgerea a nouă etape esenţiale în scopul îmbunătăţirii acestor tehnici şi anume:

1. *Necesitatea*

Inainte de a prezenta ideea, trebuie să existe foarte clar în minte necesitatea acesteia. Se vor identifica probleme ca: lipsa termenelor limită sau calitatea necorespunzătoare, datorate politicii sau procedeelor companiei sau lipsei acestora. In plus, trebuie să se aibă în vedere implicaţiile politice ca şi cele tehnice ca urmare a propunerii specialiştilor. Pentru a obţine toate aceste informaţii este nevoie de colaborarea specialiştilor din fiecare sector afectat.

2. *Planificarea*

Se va fixa un obiectiv pentru fiecare întrunire, cum ar fi: acceptarea implicării unor anumiţi specialişti şi utilizarea unor anumite resurse sau obligativitatea furnizării unor informaţii specifice. Se va parcurge teoretic planul înainte de a-l pune în practică.

3. *Comunicarea beneficiilor*

Se va începe prezentarea cu o fază declarativă, prin care se comunică pe scurt personalului, departamentului şi companiei, beneficiile care se pot obţine în urma aplicării ideii. Celor prezenţi trebuie să li se aducă la cunoştinţă numai acele beneficii, care au o importanţă deosebită pentru ei. Apoi, se indică modul, în care se poate derula întrega activitate prin transpunerea în practică a acestei idei.

4. *Clarificarea*

Se vor pune întrebări deschise pentru a obţine informaţii cum ar fi: " Ce factori trebuie să avem în vedere?" " Dacă facem acest lucru, unde se va resimţi cel mai mare impact?". Pentru a dirija discuţia în direcţia dorită se vor pune întrebări la care se răspunde prin DA sau NU. De exemplu: " Vă convine să fixăm o întîlnire luni?". "Acest lucru face faţă necesităţilor dvs?".

5. *Obţinerea precizărilor*

Nu se vor accepta răspunsuri de felul: " Cred că este în regulă". Se vor formula întrebări deschise ca: "Unde anume aveţi obiecţii?", "Ce sugestii aveţi?".

6. *Remarcarea dispoziţiei oamenilor*

Se impune receptivitatea la reacţia publicului. Dacă cineva a zîmbit sau a dat din cap în semn afirmativ, iar apoi s-a oprit, se va pune o întrebare pentru a vedea dacă a intervenit o schimbare a sentimentelor. Nu se va mai insista în cazul în care o persoană dă un răspuns pozitiv, deşi avusese unele obiecţii. Se va acorda atenţie limbajului corporal. Pentru a nu pierde nimic din vedere se va arunca numai o privire asupra notiţelor, dar fără a le citi. Se va evita distragerea atenţiei. Se

va vorbi tare, astfel încît să se audă. Se va varia tonul, mersul şi volumul. Se va zîmbi.

7. *Testarea acceptării*

Se vor formula întrebări de genul:"Sînteţi de acord?" " Vi se pare rezonabil?" Sau, dacă lucrurile merg bine, nu se va mai vorbi aşteptînd reacţia auditorului. Se va răspunde cu un zîmbet, un semn afirmativ al capului sau cu o remarcă pozitivă la toate comentariile favorabile. Se va profita de fiecare ocazie care se iveşte, pentru a întări feed back-ul pozitiv prin menţionarea altui avantaj.

8. *Dirijarea obiecţiilor*

De multe ori, o obiecţie diferă de cea iniţială, persoana care o formulează nedîndu-şi seama de acest lucru. Se va clarifica situaţia prin obţinerea unor precizări. In cazul unei neînţelegeri, se va reformula ideea, prezentînd faptele şi avantajele cheie.Dacă persoana este foarte interesată, atunci se va da un răspuns adecvat, după care se va testa reacţia.

9. *Obţinerea angajamentului*

Se va solicita cu insistenţă încredinţarea problemei, pledînd pentru aceasta.

WARD, N., Hydrocarbon Processing, 71, nr.6, 1992, p.179

recenzii

În anul 1992 a apărut primul număr al revistei "ŞTIINŢA-2000", organ al asociaţiei Oamenilor de Ştiinţă din România, redactor şef Ion Văduva - Poenaru.

Această publicaţie îşi propune ca, apărînd periodic, să pună la dispoziţia cititorilor aricole şi studii de valoare privind rezultatele la zi ale cercetării ştiinţifice întreprinse de autorii lor, sau de alţi savanţi din ţară şi de pretutindeni.

Numărul recenzat se bucură de colaborarea unor autori, oameni de ştiinţă redutabili, în domenii disciplinare mai noi, sau tradiţionale.

Academicianul Nicolae Teodorescu, părintele şcolii de matematică românească, creator al teoriei funcţiilor neomogene (α) şi promotor al teoriei codurilor, preşedinte al Asociaţiei şi director onorific al revistei, semnează un articol, demn de a figura ca un paragraf într-o presupusă carte de istoria ştiinţei în România în cea de a doua jumătate a secolului XX, conţinînd multe elemente inedite privind personalităţi şi fapte ştiinţifice ale acestei perioade.

Prof.univ.dr.Apostol Ionică, semnează împreună cu cercetător ştiinţific dr. I.R. Ciobanu un interesant articol, "Biologia şi celelalte ştiinţe", cu referiri la domeniul ingineriei genetice, precum şi la legătura dintre biologie şi chimie şi aportul biologiei la biotehnologie.

La rubrica "Viaţa asociaţiei", poetul şi publicistul Ion Poenaru - Văduva publică un interesant articol "Clubul de la Bucureşti - ştiinţific şi cultural" în care dezvăluie faptul că "De-a lungul multor ani, acest club, folosind forme subtile de transfer informaţional, care se contrapuneau pauperizării informaţionale, oficiale a organizat zeci şi sute de întîlniri în toată ţara... dezbătînd, cu deosebit curaj, problemele... permanent escamotate de politica voluntaristă a puterii". La aceeaşi rubrică apare şi o comunicare "Tradiţie şi spiritualitate", în care se prezintă activitatea meritorie a cercetătorilor ieşeni în cadrul filialei locale a Asociaţiei, în frunte cu savantul chimist acad. prof. Cristofor Simionescu. Rubrica mai cuprinde probleme de mare actualitate, referindu-se la "Societatea Română de Ecologie" şi publică articolul "Mediul ambiant şi responsabilitatea omului de ştiinţă". "Dosarul numărului", îşi propune o paralelă :"Inteligenţa naturală - inteligenţa artificială", unde prof.univ.dr.Mihai Golu semnează un frumos eseu filozofic "Dimensiunile inteligenţei umane", iar subsemnatul, "Lumea fantastică a maşinilor... inteligente" în care, printre altele, sînt prezentate şi unele dintre aplicaţiile inteligenţei artificiale în industria chimică şi petrochimică din ţara noastră. Această rubrică mai cuprinde încă un articol de ţinută, "Creierul şi calculatoarele", semnat de prof. univ .dr. Ştefan Popescu şi Ion Poenaru - Văduva.

Rubrica "Conexiuni ştiinţifice" prezintă o comunicare a savantului român, acad. Radu Grigorovici, intitulată "Limbaj şi comunicare în comunitatea ştiinţifică", precum şi articolul "Noi şanse ale cunoaşterii : fractalii şi haosul determinist"(autori I.A.Dorobanţu şi V.L.Fara), care tratează o problemă de mare noutate, privind o teorie inedită despre o ipotetică arhitectură a naturii.

Rubrica "Conexiuni ştiinţifice" cuprinde de asemenea : un studiu semnat de reputaţii cercetători români prof. univ..Ioan Puia, dr.Viorel Soran şi dr.Stoica Godeanu, intitulat "Semnificaţia demersului ecologic în ştiinţa contemporană, "Între arheologie şi astronomie" autori ing.Fl.C.Stănescu şi articolul, Tubul termic-exponent al tehnologiilor de vîrf de conf.dr.ing. Ana Maria Bianchi. Urmează o suită de studii referitoare la unele dintre problemele fundamentale ale ştiinţei, semnate de o serie de personalităţi academice. Este vorba de lucrările, "Revoluţia în ştiinţele pămîntului", semnatde acad.LiviuConstantinescu, "Ştiinţa şi prognoza" (convorbire cu acad.Ştefan Milcu), "Ştiinţa - filonul cunoaşterii, concepţiei şi dezvoltării" elaborat de ing.Mihai Florescu, membru corespon dent al academiei Române, "Virusologia românească şi creatorul ei Ştefan S.Nicolau", semnat de acad.Nicolae Cajal, vicepreşedintele Academiei Române.

Revista mai cuprinde studii de mare actualitate ştiinţifică cum sînt : "Prevenirea şi tratamentul bolilor cerebrale vasculare - o problemă majoră de sănătate" semnat de acad. Vlad Voiculescu, "Profilaxia şi tratamentul bolilor cardiovasculare" semnat de , general maior dr. în medicină Vasile Cîndea, directorul Centrului de boli cardiovasculare al armatei, "Plantele medicinale în epoca medicinii române" semnat de profesorii univ.dr.Apostol Ionică şi Marţian Cotrău, "Spitalele ca nişte microorăşele" " semnat de dr.Ştefan Tudor.

Un studiu elevat de istorie şi filozofie a ştiinţei, "Între ordine şi dezordine", este scris de prof.univ.dr. în medicină Constantin Bălăceanu - Stolnici .

În cadrul rubricii "Lumea cărţilor" se prezintă volumul I al "Tratatului de virusologie medicală", coordonator acad. Nicolae Cajal, recenzie intitulată "O monografie de referinţă" semnată de doctor în ştiinţe Vladimir Eşanu. De asemenea, , prof. univ. dr. ing. Silviu Puşcaşu, de la Universitatea din Craiova, semnează recenzia cărţii "Luminotehnica" de prof.univ.dr. Cornel Bianchi.

Înalta ţinută a revistei prezentată este dată de problematica de mare varietate, actualitate şi interes ştiinţific a materialelor publicate, ca şi de înalta competenţă a autorilor, ale căror nume se înscriu în rîndurile cele mai ilustre ale ştiinţei româneşti actuale.

Revista, poate fi cerută de la sediul Asociaţiei Oamenilor de Ştiinţă, Bucureşti, Calea Griviţei nr.21, etajul V, Cod 78101, Sector I, telefon : 613.62.34 sau corespunzătoare 59.27.25.

EUGENIU NICULESCU-MIZIL

Informaţii tehnico-ştiinţifice

Preocupări în domeniul înlocuirii produsului CFC

Firma Du Pont pune în funcţiune la Wilmington (Delaware), S.U.A., o instalaţie pilot de HFA-32.

Investiţiile nu au fost anunţate. Această firmă are deja experienţă în producerea de HFA-32 din anii '60. O a doua instalaţie mai importantă de HFA-32 va intra în funcţiune la Deepwater, New Jersey, în cursul acestui an.

Produsul HFA-32 este un înlocuitor potenţial al HCFA-22 în numeroase domenii ca de exemplu în condiţionarea aerului în locuinţe şi pentru sisteme de răcire în spaţiile comerciale.

Produsul HCFA-22 reprezintă peste 25% din piaţa totală a produselor pe bază de fluoroalcani. Potenţialul de distrugere a stratului de ozon al acestui produs este mult inferior produsului CFC. HCFA-22 a înlocuit CFC (sub denumirea CFC-12 şi 502), în echipamentele de refrigerare. Du Pont va înceta să producă HCFA-22 pentru vînzări în ţările dezvoltate în anul 2005 pentru noile echipamente şi în 2020 pentru echipamentele existente.

În Europa, firma ICI a propus firmei Badger Catalytic studierea posibilităţii construirii mai multor instalaţii de HFA-134a, dintre care una cu capacitate de 250 000 t/an în Europa, eventual la Runcorn. Această instalaţie europeană se prevede să coste peste 100 mil. £. Pe de altă parte, va construi o instalaţie la St.Gabriel, Louisiana, care va intra în funcţiune în 1993 şi va avea o capacitate de 10 000 t/an care va putea creşte. O altă instalaţie de HFA-134a de 5000 t/an va intra în funcţiune în 1993 la Mihara în Japonia, construirea şi punerea în funcţiune realizîndu-se prin societatea mixtă ICI/Teijin.

ICI mai pune în funcţiune o instalaţie, de 10 mii t/an, de Klea 32 produs, care va înlocui HCFC-22. Investiţiile pentru această instalaţie vor fi de 4 mil. £. Klea 32 va fi utilizat pentru răcirea suprafeţelor mari, braserii, măcelării şi mărfuri alimentare.

ICI va lansa, pentru înlocuirea HCFC-22 şi a R 502, amestecuri diferite de Klea 32. Aceste amestecuri sînt fără pericol pentru stratul de ozon, neinflamabile, netoxice şi necesită numai mici modificări ale echipamentului şi au o bună capacitate energetică.

Informations Chimie, nr.341, sept.1992, p.81

L.P.

Procedee de obţinere a carbonatului de dimetil

Un procedeu dezvoltat de compania ENI va fi în curînd utilizat în Japonia. Firma Ube Industries de asemenea a pus la punct un procedeu catalitic la presiune joasă în fază de vapori pentru obţinerea carbonatului de dimetil. De asemenea Texaco a elaborat un brevet, care va permite fabricarea carbonatului de dimetil prin transesterificarea carbonatului de etilenă produs ca subprodus în obţinerea etilenglicolului. Carbonatul de etilenă era produs prin reacţia dintre oxidul de etilenă şi dioxidul de carbon. Cu toate acestea, această reacţie va putea fi realizată numai în instalaţiile unde se produce glicol. Procedeul prin transesterificare va permite fabricarea a 10 mii t/an carbonat de dimetil la un preţ competitiv în raport cu produsul obţinut prin procedeul ENI.

Acest produs poate fi utilizat drept substituent al fosgenului în numeroase sinteze chimice şi drept aditiv pentru benzine. În 1990, cererea pentru carbonat de dimetil a fost de ~ 1740 t în Statele Unite, de 3300 t în Europa de vest şi de numai 50 t în Japonia.

Acest produs şi-a găsit utilizări şi în chimia fină.

Informations Chimie, nr.341, sept 1992, p.80

L.P.

O nouă poliimidă cu proprietăţi superioare

Du Pont a început producerea la scară industrială a unor noi piese de înaltă performanţă din poliimidă Vespel ST (Super Tough). Principala diferenţă între Vespel ST şi Vespel SP este absenţa structurii cristaline în noua răşină ST.

Această răşină asigură pieselor o mai bună rezistenţă la tracţiune şi o alungire maximă, de două ori mai mare decît cea a răşinii SP într-un mare interval de temperaturi. Indicele de şoc Izod al Vespel ST este superior cu aproximativ 50% faţă de SP, cu o diminuare neglijabilă a modulului. Stabilitatea la hidroliză şi rezistenţa chimică a acestui produs au fost de asemenea îmbunătăţite faţă de SP. Mai rezistente în timp, la cald, piesele din Vespel ST suportă temperaturi continui de 315^0C putînd atinge maximum de 540^0C.

Vespel este utilizat pentru diferite lagăre şi patine de frecare, unde acest material înlocuieşte materialele compozite, în special pentru turboreactoarele avionului. Este de asemenea utilizat în fabricarea buteliilor.

Informations Chemie, nr.341, sept.1992, p.89

L.P.

Schimbarea de tehnologie în fabricarea acidului adipic

Reprezentanţii celor mai importanţi producători de acid adipic pe plan mondial şi anume : Asahi Chemical, BASF Bayer, Du Pont, ICI şi Rhône-Poulenc s-au reunit la Geneva pentru schimb de informaţii şi tehnologii în vederea reducerii, în proporţie semnificativă, a emisiilor de protoxid de azot (N_2O) provenind din fabricarea acidului adipic. Aceste acţiuni au avut loc în vederea studierii posibilităţii de a breveta şi de a acorda licenţă pentru procedee (catalitice, termice sau de recirculare) destinate reducerii, în mare măsură, a emisiilor de NO_2 de la fabricarea acidului adipic.

Trei companii dintre cele mai importante producătoare de catalizatori pe plan mondial (Engelhard, Johnson, Mathey şi UOP Ltd) au participat la această reuniune.

Producătorii de acid adipic (materie primă esenţială în obţinerea poliamidei 6.6) speră astfel să poată utiliza procedee, care să reducă emisiile de N_2O, care intervin în efectul de seră şi în distrugerea stratului de ozon.

Informations Chimie, nr.341, sept.1992, p.96

L.P.

Instalaţie de incinerare a solvenţilor uzaţi

Firma Ciba Geigy a pus în funcţiune pe platforma sa de la Schweizerhalle, lîngă Bâle, o unitate de incinerare a solvenţilor uzaţi (ALV-2), care a necesitat o investiţie de 256 mil.franci francezi (FF). Datorită acestei unităţi instalaţia de la Schweizerhalle va putea să-şi acopere 90% din necesarul de vapori şi un sfert din necesarul de electricitate, respectiv economisind 6000 t păcură şi 18 000 t deşeuri speciale, fără a se ţine seama şi de transport. Costul exploatării se ridică la 59 mil.FF/an. Aproximativ două treimi din 30 000 t solvenţi uzaţi, care urmează

să fie trataţi, provin din uzinele Ciba-Geigy, de pe valea Rinului, provenind de la Schweizerhalle. Aceştia au fost analizaţi, amestecaţi după provenienţă, după compoziţie şi după proprietăţi, în rezervoare de alimentare. Amestecul de solvenţi uzaţi este ars în instalaţia de incinerare ALV-2 la o temperatură de 1200^0C. Poluanţii, de exemplu dioxidul de sulf şi compuşii halogenaţi, sub formă de pulberi, sînt reţinuţi printr-un procedeu de spălare în mai multe etape şi trimişi într-o instalaţie auxiliară de purificare, unde se îndepărtează apa uzată. Eliminarea a peste 90% NOx reprezintă o inovaţie interesantă.

Informations Chimie, nr.341, sept.1992, p.84

L.P.

Procedee de recirculare a catalizatorilor auto în Germania

Datorită valorii mari, platina şi rodiul conţinute în catalizatorii uzaţi din gazele de eşapament au constituit o preocupare importantă, în vederea recuperării şi recirculării acestora.

Pentru aceasta, cinci societăţi - secţiunea Separare metale preţioase a firmei Degussa, DEUMU (Deutsche Erd-und Metallunion, filiala firmei Preussag), MG Metall und Recycling (filială a Metallgesellschaft), C.H. Scholz şi Zimmer Schrott-und Metallhandels - s-au asociat formînd firma Degussa-Kat-Verbund pentru a realiza un circuit de recirculare a catalizatorilor uzaţi, al cărui obiectiv este de a îi colecta de pe tot teritoriul şi de a recupera metalele preţioase în cantitate cît se poate de mare.

În Europa de vest, au fost montate 10 mil. aparate pentru reacţii catalitice în automobile în anul 1991.În 1994 vor fi montate peste 20 mil. astfel de aparate.În Germania în vechile landuri ale fostei R.F.G., la sfîrşitul anului 1991, peste 10 mil. vehicule au fost deja echipate cu aparate pentru reacţii catalitice, ceea ce reprezintă aproximativ 14 mii kg platină şi 2 800 kg rodiu cu o valoare totală de aproximativ 650 mil.DM. Aceste elemente se regăsesc sub formă de catalizatori uzaţi după cinci pînă la 10 ani.

În Europa au fost deja recirculate în 1991 aproximativ 200 mii kg catalizatori uzaţi. Se poate prevedea 1 mil.kg în 1995 şi aproape 8 mil. în anul 2000.

În asociaţia Degussa Kat-Verbund, fiecare partener va contribui cu experienţa sa specifică : Degussa în metale preţioase şi în fabricarea catalizatorilor (capacitatea actuală 17 mil. kg catalizatori pe an prevăzîndu-se să ajungă la 22 mil. în 1994), DEUMU în recuperarea deşeurilor metalice şi în montarea vehiculelor, MG Metall şi Recycling în demontarea aparatelor de catalizatori, CH Scholz în colectarea fierului vechi şi Zimmer Schrott şi Metallhandels în domeniul catalizatorilor uzaţi.

Informations Chimie, nr.341, sept 1992, p.93

L.P.

Folii din polietilennaftalat (PEN)

După ce firma ICI Films a anunţat o investiţie de 10 mil.£ pentru construirea unei instalaţii de producere a filmelor de înaltă performanţă din polietilennaftalat la Dumfries (Ecosse), firma Du Pont împreună cu Teijin şi-au anunţat intenţia de a coopera cu aceasta. Cei doi parteneri au încheiat un acord în vederea dezvoltării pe plan mondial a filmelor PEN destinate utilizărilor industriale şi pentru condiţionări. Pentru moment acest film va fi produs în instalaţiile existente, proiectele unităţilor de producţie trebuind să fie stabilite ulterior în funcţie de cererea pe piaţă. Făcînd parte din familia materialelor poliesterice, filmele PEN posedă, comparativ cu polietilentereftalatul (PET), o rezistenţă termică mai mare, o rezistenţă la tracţiune mai înaltă şi o mai bună stabilitate dimensională şi chimică. Aceste caracteristici fac ca acest material să aibă o gamă largă de utilizări, ca de exemplu : filmele condensatoarelor miniaturizate montate pe suprafaţă; filme de condensatoare de înaltă fiabilitate, înaltă tensiune sau înaltă frecvenţă; izolarea motoarelor electrice la temperatură înaltă (clasa F); circuite imprimate suple şi în aplicaţii speciale din industria de condiţionare.

Informations Chimie, nr.341, sept.1992, p.94

L.P.

Produse antigel şi împotriva supraîncălzirii

Firmele Old World International şi Hoechst vor coopera pentru dezvoltarea şi comercializarea în Europa a unei game de produse antigel şi produse care împiedică supraîncălzirea. Firma Hoechst va continua să dezvolte cele două tipuri de produse ale sale cunoscute sub denumirea Genantin şi-şi va concentra eforturile asupra cercetării şi dezvoltării produselor de răcire şi a inhibitorilor de coroziune cu performanţă înaltă. Firma Old World International va prelua ansamblul fabricării şi comercializării produselor antigel şi a celor împotriva supraîncălzirii sub denumirile comerciale proprii Peak şi Full Force pentru reţele în construcţie şi pentru echipamente. Noul antigel Genantin al firmei Hoechst face parte din acest acord. Fabricat şi distribuit de Old World International, va fi integrat în gama Peak. Acest nou produs a primit aprobarea la normele VWTL 774B pentru caracteristicile sale de bun conducător de căldură şi de inhibitor de coroziune. Produsul Peak este deja comercializat în Marea Britanie, Belgia, Olanda, Italia, Germania, Spania şi în Franţa prin Deltichim, societate specializată în comerţ naţional şi internaţional de produse chimice ca şi în formularea, fabricarea şi condiţionarea antigelului, lichidelor de răcire şi pentru produsele de spălare a parbrizelor. Pe de altă parte prin cooperarea celor două firme se prevede dezvoltarea şi a altor noi produse destinate dejivrării pistelor pentru avioane.

Informations Chimie, nr.341, sept.1992, p.96

L.P.

Un nou produs pentru protecţia vopselelor pentru automobile

Ausimont, filială a firmei Montecatini (grupul Ferruzzi Montedison), care se ocupă cu domeniul chimiei fluorului şi Arexons, filială a firmei Fiat Lubrificanti (Gilardini-grupul Fiat) specializată în sectorul produselor chimice destinate sectorului de automobile, au încheiat un acord de colaborare pentru punerea la punct a unui nou produs numit Fomcar, pentru protecţia vopselelor de automobile.

Principalul produs utilizat drept ceară protectoare este Fomblin fabricat de firma Ausimont, un produs fluorurat, care exercită o acţiune antiaderentă şi uşurează curăţirea caroseriei.

Informations Chimie, nr.341, sept. 1992, p.97

L.P.

Un nou procedeu de obţinere a ciclohexanolului

Ciclohexanolul, intermediar în producerea caprolactamei şi a acidului adipic, se produce în principal prin oxidarea ciclohexanului şi, în măsură mai mică, prin hidrogenarea fenolului.

Firma Asahi Chemical recent a pus la punct un nou procedeu la scară industrială, mai eficient, în care benzenul este parţial hidrogenat în ciclohexenă care este apoi hidratată, obţinîndu-se ciclohexanol. Ciclohexanul, produs secundar din reacţie, poate fi utilizat într-o altă instalaţie sau vîndut. Ciclohexanolul produs de Asahi este transformat în acid adipic prin oxidare nitrică. Principala utilizare a acidului adipic este fabricarea de nylon 6.6, care

reprezintă 88% din utilizările ciclohexanolului în Statele Unite, 75% în ţările Europei de vest şi 64% în Japonia.

Totuşi piaţa fibrelor poliamidice în S.U.A. nu are bune perspective. În Europa de vest, cererea va scădea de asemenea datorită cererii de fibre naturale sau polipropilenice în fabricarea covoarelor. Numai în Japonia cererea va continua să crească, cu un ritm totuşi slab.

O bună perspectivă se pare că o va avea producţia de nylon 6.6 în ţările Asiei de sud-est unde sînt anunţate proiecte de noi capacităţi de acid adipic.

Informations Chimie, nr.342, oct.1992, p.62

L.P.

Compozite carbon - carbon

Eforturi intense sînt necesare pentru cercetarea şi dezvoltarea materialelor noi, avansate, care să corespundă cererii în domeniul ingineriei, în secolul următor.

Proiectanţii de aeronave şi maşini de curse utilizează intens în prezent, compozite pe bază de polimeri armaţi cu fibre. Compozitele utilizate sînt în cele mai multe cazuri bazate pe fibre carbon continui şi mai puţin pe bază de fibre aramidice şi de sticlă. Utilizarea compozitelor în construcţia maşinilor de curse de Formula 1 este deosebit de avansată.

Compozitele carbon-carbon constituie o familie specializată de compozite armate cu fibre în care ambele matrice şi fibrele de armare sînt constituite din carbon.

Acestea au fost realizate în încercarea de a combina avantajele compozitelor armate cu fibre, ca de exemplu : rezistenţă specifică, înaltă rigiditate şi compactitatea fibrelor netede, cu proprietăţile refractare ale ceramicelor tehnice. Proprietăţile acestora includ : inerţie chimică, biocompatibilitate, stabilitate termică, rezistenţă înaltă la şocul termic(ca rezultat al conductibilităţii termice înalte şi a expansiunii termice scăzute) şi mai important, stabilitatea proprietăţilor mecanice la temperaturi înalte. Compozitele carbon-carbon constituie materialul structural refractar cu greutatea cea mai mică. Una din trăsăturile caracteristice cele mai atractive ale materialelor compozite armate cu fibre este aceea că anizotropia deosebită a acestora poate fi exploatată prin dirijarea proprietăţilor lor pentru a le adapta la o aplicaţie specifică. Compozitele pot fi produse într-o varietate largă de forme, de la unidirecţională la multidirecţională, tridimensională, utilizînd cablu unidirecţional, benzi, pîslă sau ţesături neţesute şi semifabricate. Diversele proprietăţi mecanice şi alte proprietăţi rezultă din variaţia orientării fibrelor. Fibrele carbon pot fi produse cu o varietate mare de însuşiri, în funcţie de alegerea precursorului şi a condiţiilor de proces, astfel extinzînd răspunsul posibilei diversităţi de materiale compozite.

Următorul nivel al complexităţii apare odată cu producerea compozitelor carbon-carbon, acela al schimbării intervenite în structura matricei. Faza matricei de carbon poate consta din carbon izotropic vitros prin intermediul grafitului cu cristalinitate înaltă şi cu variaţie aproape nelimitată.

Tehnica de fabricare

Densificarea carbon-carbon cuprinde umplerea interstiţiilor dintre fibrele carbon prin impregnare fie în fază gazoasă sau lichidă, fie printr-o combinaţie a acestor două faze.

a) Procedeul de impregnare în fază gazoasă

Prin metoda de depunere a vaporilor chimici (DVC) se depozitează carbon pirolitic direct peste semifabricat din fibre prin descompunerea termică a gazului conţinînd carbon. Prelucrarea DVC cuprinde introducerea unei hidrocarburi gazoase volatile (convenţional, metan însă pot fi utilizate de asemenea propanul şi benzenul) într-un material de prelucrat (workpiece) din ţesătură semifabricată la temperaturi înalte (800-2000^{0}C).Carbonul produs prin cracarea gazului este depozitat în interior şi pe suprafaţa materialului de prelucrat, care poate fi un semifabricat de fibră "uscată" sau o structură carbon-carbon poroasă produsă prin metoda impregnării în fază lichidă.

Microstructura produsă prin procedeul DVC poate cuprinde trei diferite tipuri. Primul din acestea este morfologia izotropică, care constă din particule fine cu dimensiunea de nu mai mult de cîţiva microni. Celelalte două tipuri sînt ambele cu structură anizotropică, unul cu structură laminară grosieră denumit "rough laminar" care cuprinde o combinaţie de straturi orientate ca un întreg, astfel încît fibrele să fie înconjurate, iar celălalt tip este cu structură laminară fină"smooth laminar", în care straturile slab anizotrope sînt orientate astfel încît să înconjoare uniform fibra. Factorii principali, care guvernează formarea fiecărui tip, sînt : temperatura de depunere şi presiunea parţială a materiei prime gazoase, însă conexităţile sînt deosebit de complexe.

Materialul matricei este depozitat moleculă cu moleculă, producînd o legătură puternică cu fibrele.

Metoda DVC este deosebit de eficientă pentru umplerea porilor foarte mici, însă ineficientă în cazul umplerii găurilor mari. Microstructura este astfel constituită din fibre legate puternic, însă este dominată de o porozitate la scară mare.

Procedeul este în general limitat la fabricarea articolelor de secţionare fină, de calitate superioară, costisitoare sau componente, ca de exemplu dispozitive de frînare.

b) Procedeul de impregnare în fază lichidă

Densificarea în fază lichidă are ca scop exploatarea tehnologiei dezvoltate pentru industria compozitelor convenţionale armate cu fibre pentru producerea componentelor. Aceasta este urmată de unele forme de tratare la cald pentru transformarea polimerului sau a matricei oligomerice în cea pe bază de carbon. Cea mai importantă însuşire a precursorului carbon în faza lichidă este deci, randamentul înalt de carbon, care este caracterizat printr-o pierdere nesemnificativă în greutate în timpul carbonizării. Numărul compuşilor organici, care pot fi consideraţi drept candidaţi pentru impregnarea în fază lichidă, este aproape nelimitat. Totuşi, cînd toate tipurile de prelucrare şi proprietăţile cerute au fost examinate, alegerea este constrînsă la numai un număr mic de materiale.

Foarte puţine răşini posedă randamente de carbon de cel puţin 40% după piroliză. Alegerea este limitată la sisteme fenolice şi furanice, cu toate că cercetări intense s-au făcut în domeniul răşinilor cu randament înalt de carbon bazate pe poliimide, polifenilen şi produse aromatice cu terminaţii de acetilenă.

Altă clasă de materiale utilizate în impregnarea în fază lichidă sînt gudroanele pe bază de gudron de huilă sau petrol.

Răşini termorigide

Răşinile termorigide sînt utilizate ca precursori ai matricei deoarece sînt materiale relativ uşoare, care impregnează fibrele şi există o bază extinsă de date asupra tehnologiei. Toate metodele experimentate în acest domeniu, ca de exemplu: bobinaj de încălzire, preimpregnare sau penetrare, pot fi utilizate pentru a produce structuri cu geometrie complexă. Răşinile polimerizează la temperaturi relativ scăzute (<250^{0}C) pentru a forma un solid amorf cu structură reticulată. Piroliza în atmosferă inertă produce un carbon izotropic, care din cauza fragilităţii sale şi asemănării cu sticla este cunoscut drept carbon vitros şi nu se grafitizează chiar la temperatura de tratare la cald de peste 3000^{0}C. Convenţional, randamentul de carbon obţinut din răşina termorigidă variază între 40-60% în greutate.

Densitatea carbonului izotropic format este de aproximativ 1,5 g/cm^3, care poate

împiedica utilizarea într-un număr de domenii, însă sînt diverse domenii în care matricea negrafitică rezistentă este corespunzătoare.

Randamentele scăzute de carbon obţinute prin metoda de impregnare cu răşină necesită trei stadii de proces : impregnarea fibrelor şi formarea configuraţiei de bază, carbonizarea pentru formarea unei structuri de carbon poros şi reimpregnarea/carbonizarea pentru mărirea densităţii şi astfel îmbunătăţirea proprietăţilor. În general vor fi necesare multiple cicluri de densificare înainte ca produsul (componentul) să fie complet. Tratarea la cald la temperatura de grafitizare la peste 2500^0C micşorează gradul de deschidere a porilor matricei.

Randamentul de carbon de ~ 60% asigurat cu răşinile termorigide, deşi scăzut, reprezintă o eficienţă a conversiei de ~95% din carbonul disponibil în prezent.

Gudroanele sînt amestecuri oligomerice de hidrocarburi aromatice polinucleare, care conţin un material termoplastic. Gudroanele utilizate ca precursor de matrice cu carbon sînt rafinate din subprodusele de gudroane de huilă şi din fracţiunile petroliere.

Cînd carbonizarea trece printr-o fază de cristal lichid cunoscută ca mezofază, eventual formează carbon grafitic cu densitate înaltă (2,0 g/cm^3) la temperatură mare (>2300^0C). Randamentele de carbon obţinute prin prelucrarea gudroanelor la presiunea mediului ambiant sînt de numai ~50%, care sînt similare cu cele asigurate utilizînd răşini termorigide. Pot fi atinse totuşi randamente de peste 90% prin aplicarea presiunilor mari în timpul procesului de carbonizare.

Materialele carbon-carbon pot rezista la temperaturi de peste 3000^0C în atmosferă de vid sau inertă, însă se vor oxida în prezenţa oxigenului la peste ~425^0C. Multe din aplicaţiile prezente şi prevăzute ale acestor materiale necesită operaţii pentru protecţia oxidativă în atmosferă de oxidare la peste 2000^0C.

Astfel potenţialul în viitor al compozitelor carbon-carbon este foarte mult dependent de dezvoltarea protecţiei oxidative. Aceasta este realizată prin aplicarea unei acoperiri refractare, care acţionează ca o barieră de difuziune faţă de oxigen.

Actualele acoperiri protective se bazează pe utilizarea ceramicilor siliconice, în principal SiC şi Si_3N_4 ca bariere de oxigen primare. Acestea sînt cuplate cu sticlă din interior, formînd inhibitori, ca de exemplu B_2O_3 şi SiO_2, care au rolul de izolare a fisurilor datorate stresului termic şi a altor defecte de la exteriorul acoperirii produselor, datorită expansiunii diferenţiale dintre acoperire şi substrat. Sistemele utilizate în prezent sînt capabile să asigure o protecţie corespunzătoare doar sub 1400^0C.

Limita superioară pentru utilizarea ceramicelor siliconice este 1800^0C. Sisteme de protecţie capabile să funcţioneze între 1400-1800^0C au început să apară, însă mai sînt necesare cercetări. Scopul pe termen lung de folosire a compozitelor carbon-carbon la temperaturi peste 1800^0C în mediu oxidativ, (ca de exemplu pentru motoarele de aeronave), este realizarea acoperirilor în mai multe straturi de materiale refractare, asigurîndu-se totodată, o stabilitate termomecanică şi chimică.

Eforturile de cercetare şi dezvoltare din S.U.A., Franţa şi Marea Britanie tind să se concentreze pe componente pentru utilizări militare şi aerospaţiale, în timp ce în Germania accentul este plasat pe posibila utilizare a compozitelor carbon-carbon în industrie. Prima utilizare a acestui material a fost pentru componente ale motorului de rachete şi pentru ecrane termice din vehiculele cu cavităţi rezonante în serie.

Proprietăţile care interesează cel mai mult sînt performanţele mecanice la temperaturi înalte, conductibilitate termică înaltă şi rezistenţă mare la şocuri termice.

Principalele utilizări în prezent sînt pentru materialele de frînare. O utilizare mai specială a compozitelor carbon-carbon este pentru frîne şi ambreiaje pentru automobilele de curse Formula 1 (*F1*). Fără aceste materiale sportul nu ar fi capabil să atingă nivelul performanţelor actuale.

Însă, în timp ce costurile mari pot fi justificate în F1, pentru atingerea performanţelor îmbunătăţite este îndoielnic că frînele carbon-carbon vor fi eficiente în utilizările pentru automobilele obişnuite. Succesele recente în tehnică au condus la utilizarea acestora pentru trenurile rapide, de exemplu pentru TGV Atlantique şi o serie de firme cercetează activ utilizarea pentru autocamioane (tiruri).

Componentele carbon-carbon pot fi utilizate cu performanţă înaltă în reactoare, dacă problemele de oxidare vor fi rezolvate. Prin folosirea acestor materiale motoarele cu reacţie pot fi mai mici şi mai uşoare, pot să funcţioneze la temperaturi înalte, devenind astfel mai eficiente. În ciuda numeroaselor programe de cercetare, foarte mici progrese s-au făcut în acest domeniu.

Utilizările în domeniul medical al acestor compozite se pare că rămîn minore pentru un timp, totuşi, din cauza costurilor înalte ale materialului şi a procedurii încă dificile a aprobărilor din partea autorităţilor.

Mai recent compozitele carbon-carbon şi-au găsit aplicaţii în industrie. Materialul poate fi utilizat pentru a fabrica, de exemplu, elemente de încălzire pentru cuptoare, coliere de strîngere la temperatură înaltă, mulaje pntru formarea metalelor supraelastice, echipamente pentru prelucrarea sticlei, matriţă cu presare la cald etc.

Pieţele industriei în general şi a automobilelor în special vor deveni importantele beneficiare, dacă costul producerii acestor materiale va scădea prin introducerea unor prelucrări mai eficiente.

Compozitele carbon-carbon prezintă o zonă de afaceri relativ restrînsă, cifra de afaceri fiind 150 mil.£/an. Firma Kline and Co. din S.U.A. a prevăzut un ritm de creştere a cifrei de afaceri de 11%, însă această previziune s-a făcut înainte de recentele micşorări ale cheltuielilor pentru apărare odată cu destrămarea blocului sovietic. În prezent piaţa este dominată de S.U.A. (Hitco, Bendix, FMI, Kaiser Aerotech, RTAC şi Textron) şi Franţa (SEP) însă bune perspective ale cercetării au Germania şi, în special , Japonia.

Chemistry and Industry, 30 iul.1992, p.525

L.P.

CHIMIE - FIZICĂ

Oxidarea parţială a metanului. Rolul reacţiilor superficiale. Oxidarea parţială în fază gazoasă a metanului cu oxigen molecular la metanol şi formaldehidă s-a studiat într-un reactor la 2 MPa şi 400-650^{0}C. Influenţa suprafeţei reactorului asupra reacţiei s-a examinat atît experimental cît şi folosind modelul elaborat de Bedeneev şi colaboratorii săi. Mărirea suprafeţei specifice în reactorul căptuşit cu cuarţ determină micşorarea atît a vitezei de reacţie cît şi a selectivităţii pentru metanol. În condiţii favorabile, deşi conversia metanului a fost sub 1% s-au obţinut selectivităţi metanol/formaldehidă de peste 60%. Rezultatele prezentate arată că pentru oxidarea parţială a metanului, efectul reacţiilor de distrugere a radicalilor pe suprafeţele inerte nu se poate neglija la reactoarele cu umplutură sau chiar la reactoarele pline, în domeniul investigat. Efectul reacţiilor superficiale, în cazul regimului de curgere laminară, poate fi explicat parţial folosind modelul de reacţie al lui Bedeneev (1988), care consideră că îndepărtarea radicalilor liberi la suprafaţă este controlată de difuziune. Pe baza acestor rezultate, se deduce că folosirea particulelor de dimensiuni mici (<0,5mm) minimalizează efectul reacţiilor omogene în studiile catalitice, în afară de cazul în care catalizatorul este activ la temperaturi joase (<350^{0}C). Rezultatele obţinute la temperaturi mai înalte de 550^{0}C (Kastanas şi colaboratorii săi, 1988) sînt probabil afectate de dimensiunile mici ale particulelor. Pentru o schemă de reacţii combinată catalitică/omogenă în care, spre exemplu, catalizatorul ajută iniţierea reacţiilor omogene, dimensiunile potrivite ale particulelor par a fi de 1-3mm. Aceasta permite o suprafaţă relativ mare pentru iniţierea reacţiei, rămînînd încă un spaţiu suficient pentru ca reacţia omogenă să aibă loc. S-au făcut experienţe în care catalizatorul a fost acoperit la exteriorul sferelor de cuarţ. O sugestie pentru cercetările viitoare este îndepărtarea metanolului pe măsură ce se formează printr-o membrană selectivă în ceea ce priveşte permeabilitatea (Armor, 1989). Formaldehida poate fi îndepărtată selectiv pe măsură ce se formează, dacă selectivitatea combinată metanol-formaldehidă poate fi mărită mai mult faţă de cea a produselor secundare ce se formează prin oxidarea totală consecutiv cu formarea formaldehidei. Aceasta a fost demonstrată recent de către Lund (1992), folosind un reactor catalitic cu membrană, care prezintă selectivităţi semnificativ mai mari pentru formaldehidă.
THOMAS, D.J., WILLI, R., BAIKER, A., Ind. Eng. Chem. Res., **31**, nr.10, 1992, p.2272

D.B.

Aplicarea metodologiei suprafeţei de răspuns pentru studierea cineticii adiţiei în fază gazoasă a etanolului la izobutenă pe răşini din stiren sulfonat- divinilbenzen. S-a studiat cinetica adiţiei în fază de vapori a etanolului la izobutenă obţinîndu-se etil terţ-butil eter (ETBE) pe răşina schimbătoare de ioni Amberlyst 15. Valorile vitezei de reacţie s-au obţinut într-un reactor diferenţial continuu, care funcţionează la presiune atmosferică şi temperatura de 53-78,5^{0}C. Din cele două mecanisme de reacţie similare se deduce cel mai probabil model cinetic ce este de tipul Langmuir-Hishelwood-Hougen-Watson (LHHW). Patru centri activi iau parte la etapa determinantă de viteză a celor două mecanisme. Primul sugerează că reacţia dintre etanol şi izobutenă are loc cînd atît etanolul cît şi izobutena sînt adsorbite molecular pe un centru, iar al doilea mecanism presupune că reacţia are loc între etanolul adsorbit molecular pe un centru şi izobutena adsorbită pe doi centri fără scindare. Ambele mecanisme sînt coerente din punct de vedere fizico-chimic. Datele cinetice arată că etanolul inhibă reacţia, în timp ce izobutena favorizează reacţia. Analizele suprafeţei de răspuns ca o funcţie de presiunile parţiale ale etanolului şi ale izobutenei sugerează că cea mai corectă viteză de reacţie poate fi dedusă din mecanismul de reacţie în care se consideră că în etapa determinantă de viteză iau parte trei sau patru centri activi. Cînd atît etanolul cît şi izobutena sînt adsorbite pe un singur centru, etapa determinată de viteză este reacţia superficială. În cazul celui de-al doilea mecanism, etapa determinantă de viteză este reacţia superficială dintre etanolul adsorbit pe un centru şi izobutena adsorbită pe doi centrii activi. Nu este posibil să se facă distincţia între cele două mecanisme fiindcă izobutena se adsoarbe slab pe Amberlyst 15.
IBORRA, M., ş.a., Ind. Eng. Chem. Res., **31**, nr.8, 1992, p.1840

D.B.

Cinetica transesterificării în topitură a carbonatului de difenil şi bisfenolului A la policarbonat în prezenţa $LiOH.H_2O$. Cineticile transesterificării discontinue în topitură a carbonatului de difenil cu 2,2-bis (4-hidroxifenil) propan la policarbonat s-au studiat atît în prezenţa cît şi în absenţa catalizatorului $LiOH.H_2O$ în domeniul de temperatură 180-250^{0}C. S-au analizat efectele temperaturii la care are loc reacţia şi a concentraţiei de catalizator asupra conversiei şi formării de oligomer. Pentru cuantificarea cineticii reacţiei, s-a dezvoltat şi s-a rezolvat modelul speciilor moleculare detaliat. S-a obţinut o concordanţă satisfăcătoare între prevederile modelului şi datele experimentale. S-au determinat constantele cinetice atît pentru reacţia directă cît şi pentru cea inversă şi s-a discutat cinetica transesterificării atît în cazul prezenţei catalizatorilor cît şi în cazul reacţiei necatalizate. Principalele avantaje ale transesterificării în topitură sînt: obţinerea policarbonatului în formă nediluată putînd fi direct peletizat, nefolosirea solvenţilor toxici, faptul că procedeul poate fi continuu.
YANGSOO, KIM, KYU YONG CHOI, CHAMBERLIN, T., Ind. Eng. Chem. Res. 31(9), 1992, p.2118-2127

D.B.

Reacţiile solid-lichid catalizate de alumină şi de răşini schimbătoare de ioni. Reacţiile clorurii de benzil/clorurii de p-clorobenzil cu sulfura de sodiu solidă. Oxidul bazic de aluminiu şi răşina schimbătoare de ioni Amberlyst A27, în forma lor iniţială, sînt folosiţi drept catalizatori la reacţiile solid-lichid ale clorurii de benzil/clorură de p-clorobenzil cu sulfura de sodiu. La o cantitate de catalizator de 5%, factorii de creştere a vitezei de reacţie au fost de 14 şi respectiv 25 pentru reacţia clorurii de benzil în prezenţa aluminei şi respectiv în prezenţa Amberlystului A27. Alumina a fost folosită de asemenea, drept catalizator împreună cu bromura de tetrabutilamoniu (TBAB) drept catalizator de transfer de fază omogen. Factorii de creştere, ce s-au obţinut, sînt de

$1,9 \times 10^3$ şi respectiv $4,9 \times 10^2$ cînd substratul organic este clorura de benzil, respectiv clorura de p-clorobenzil la o cantitate de 0,4% TBAB şi de 5% alumină. Răşina Amberlyst A27 catalizează reacţiile mărind viteza de reacţie de 46 de ori la o încărcare de 10%. S-a găsit că energia de activare aparentă este de 7,2 kcal/mol în cazul reacţiei clorurii de benzil catalizată de TBAB şi alumină. Energia de activare în cazul folosirii răşinii schimbătoare de ioni este de 6,8 kcal/mol. Aceste valori indică un mecanism de reacţie solid-solid-lichid. Iradierea amestecului de reacţie cu ultrasunete în prezenţa unor cantităţi mici de apă şi alumină determină intensificarea reacţiei.

PRADHAN, N.C., SHARMA, M.M., Ind. Eng. Chem. Res., **31**, nr.7, 1992, p.1610

D.B.

CHIMIE ANALITICĂ

Transformarea catalitică a tartratului de dietil în piruvat în prezenţa disulfatului de potasiu depus pe silica. $KHSO_4$, care se topeşte la temperatură joasă, la 197^0C, s-a adaptat pentru procedeul în strat fix şi fază de vapori ca $K_2S_2O_7/SiO_2$ prin calcinare, pentru a se forma piruvat de etil cu randament de 60% din tartrat la 300^0C. Catalizatorul a fost eficient pentru deshidratarea intramoleculară a grupărilor glicolice, mult mai puţin activ pentru hidroliza esterilor şi este capabil să transforme forma enolică în cea cetonică a oxalacetatului intermediar, ce favorizează formarea piruvatului, care s-a studiat cu ajutorul spectrelor RMN, celor de difracţie a razelor X, analizelor termogravimetrice. S-a încercat elucidarea proprietăţilor unice ale disulfatului folosit drept catalizator pentru sinteza acidului piruvic. S-au făcut studii comparative asupra stabilităţii piruvatului de etil pe η-Al_2O_3 şi $K_2S_2O_7/SiO_2$. În concluzie, piruvatul de etil s-a obţinut prin decarboxilarea însoţită de deshidratare a tartratului de dietil în prezenţa $K_2S_2O_7/SiO_2$. În condiţiile de reacţie catalizatorul constă din 67% $K_2S_2O_7$ şi 33%$KHSO_4$ (a rezultat din analizele termogravimetrice), care este depus pe gel de SiO_2 în pori ca un film subţire de sare topită.

SHIGERU, S., ş.a., Bull. Chem. Soc. Jpn., **65**, 1992, p.2083

D.B.

Alchilarea radicală a 1,3-dimetiluracililor şi a cafeinei cu peroxid de benzoil. Reacţia 1,3-dimetiluracilului şi a 1,3,6-trimetiluracilului cu peroxidul de benzoil în ciclohexan, acetat de etil şi acetonitril duce la 5-alchil-1,3-dimetiluracilii corespunzători, deşi efectul steric al grupei metil în poziţia a 6-a complică reacţia. Pe de altă partă, un tratament similar a 1,3-dimetiltiminei conduce la alcilarea grupei metil din poziţia 5. Reacţia cafeinei conduce la 8-alchil cafeină, solvenţii potriviţi fiind acetaţii de alchil. Punctele de topire determinate cu microaparatul de determinare a punctelor de topire, Yanagimoto sînt incorecte. S-au determinat : spectrul RMN-^{1}H($CDCl_3$) cu JEOL GSX 400 (400 MHz) sau cu JEOL PMX 60A(60 MHz) folosindu-se tetrametilsilan ca standard intern, spectrul RMN-^{13}C ($CDCl_3$) cu JEOL GSX 400 (100 MHz) folosind tot tetrametilsilan ca standard intern, spectrul de masă cu spectrometrul JEOL JMS-D 300. Metoda de alchilare decurge prin intermediul radicalilor liberi. O soluţie de substrat (1 mmol) şi un mmol de peroxid de benzoil comercial (soluţie 25%; nu se face purificare pentru reacţie) în solvent care poate fi ciclohexan, acetat de etil, 1,2-dimetoxi etan, 1,2-diacetoxi etan, acetat de butil, acetat de terţbutil, se încălzesc la 80^0C (sau la temperatura de reflux cînd solventul este acetonitril sau acetat de etil) sub atmosferă de azot sau argon. Amestecul de reacţie a fost evaporat rezultînd un reziduu, care a fost cromatografiat pe silicagel (coloana cu umplutură de gel tip Fuji NQ-2, Ø24mm x 360mm), eluat cu hexan şi acetat de etil cu o pompă de presiune joasă şi verificat cu ajutorul unui monitor UV, rezultînd produsele, iar substratul s-a recuperat.

TOSHIO, I., NAOKO, I., Bull. Chem. Soc. Jpn., **65**, nr.8, 1992, p.2045.

D.B.

CHIMIE ORGANICĂ

Sinteza asimetrică a benzoinei prin protonarea enantioselectivă mediată de SmI_2. 1,2-difenileten -1,2-diolat de samariu (Z) considerat a fi un intermediar în reducerea benzilului mediată de SmI_2, a fost protonat enantioselectiv cu ajutorul chinidinei în vederea obţinerii benzoinei (R) cu un randament optic de 91%. S-a găsit că răcirea endiolatului nereacţionat cu oxigen a fost crucială pentru obţinerea unei enantioselectivităţi mari. Configuraţia endiolatului de samariu a fost confirmată prin izolarea 0,0'-diacetil-1,2-difenilen-1,2-diol (Z). Reducerea benzilului în prezenţa SmI_2 are loc în 35s, dar randamentul optic creşte uşor atingînd valoarea maximă după 30min-1h. HMPA a fost folosit ca aditiv pentru accelerarea reacţiilor mediate de SmI_2, în acest caz avînd rolul de a mări nu numai viteza de reacţie, ci şi enantioselectivitatea. Randamentul optic creşte cu mărirea raportului HMPA/SmI_2, =1 şi se micşorează cînd raportul este mai mare de 1. Randamentul optic devine maxim pentru raportul chinidină/SmI_2=1,5, dar se va micşora mult cînd acest raport va fi mai mare sau mai mic. Enantioselectivitatea se va schimba la modificările raportului HMPA/chinidină, dar nu se va depăşi randamentul optic de 83%. Reacţia a fost efectuată şi la temperaturi scăzute (-78-0^0C), dar cea mai bună enantioselectivitate s-a obţinut la temperatura camerei. Se consideră că intermediarul reacţiei, endiolatul de samariu se generează prin transferul a 2 electroni de la 2 echivalenţi SmI_2 la benzil. Dacă endiolatul este mai stabil şi protonarea este incompletă, endiolatul nereacţionat conduce la benzoină-racemic prin răcirea cu 0,1 mol dm^{-3} HCl şi la o enantioselectivitate mică.

SEIJI, T., NORIKAZU, M., HENJI, H., Bull. Chem. Soc. Jpn., **65**, nr.7, 1992, p.2001

D.B.

Descompunerea stereoselectivă a pirazolinelor conţinînd grupe trifluorometilice. Reacţia 6,6,6-trifluoro-4-trifluorometil-4-hexen-3-onei (Z) şi (E) cu diazometan duce la *cis* şi respectiv *trans* pirazoline.Prin descompunerea fotochimică şi termică a 3-r, 4-t bis(trifluorometil) pirazolinei se obţine selectiv 1-r, 2-t-bis (trifluorometil)-1-propionilciclopropan şi 3,4-bis (trifluorometil)-2-etil-4,5-dihidrofuran. Pe de altă parte, aceste transformări în cazul izomerului 3-r, 4-c al pirazolinei au condus la obţinerea unui amestec de izomeri 1-r, c-2 ai 3,4 şi 4,5-bis (trifluorometil)-5-hexen-3-onei. S-a urmărit sinteza pirazolinelor obţinute din *cis* şi *trans* 6,6,6-trifluoro-4-trifluorometil-4-hexen-3-onă (1) precum şi reacţiile lor de descompunere ce determină obţinerea ciclopropanilor conţinînd două grupe trifluorometilice. Reacţia substanţei (1) cu diazometan la temperatura camerei, reacţie de adiţie 1,3-dipolară conduce la formarea cantitativă a 3,4-bis (trifluorometil)-3-propionilpirazolină. Stereoselectivitatea acestei reacţii legată

de cele două grupe trifluorometilice s-a determinat prin intermediul spectrelor RMN-^{19}F. Pirazolinele *cis* şi *trans* sînt stabile la întuneric şi la temperatura camerei şi se descompun uşor la temperaturi mai ridicate în prezenţa radiaţiilor UV. Atît descompunerea fotochimică cît şi cea termică a trans pirazolinei are loc stereoselectiv, rezultînd 1-r, 2-t-bis (trifluorometil)-1-propionilciclopropan şi 3,4-bis (trifluorometil)-2-etil-4,5-dihidrofuran. *Cis* pirazolina se transformă în izomerul *cis*-3,4 şi 4,5-bis (trifluorometil)-1-hexen-3-onă. Mecanismul propus a fost în trei etape: prima diradicală-1,3, a doua decurge printr-un interimar amfiionic şi ultima etapă este de electrociclizare. Descompunerea pirazolinelor avînd în poziţia α grupe atrăgătoare de e$^-$ nu a fost suficient studiată. Formarea 3,4-bis (trifluorometil)-2-etil-4,5-dihidrofuran poate fi explicată printr-un mecanism ce decurge printr-un intermediar ionic. În cazul *cis*-pirazolinei, legătura intramoleculară de hidrogen de la carbonul C_4 şi oxigenul grupei carbonil pare să ajute la formarea formei enolice a 4,5-bis (trifluorometil)-1-hexen-3-onei, care apoi tautomerizează la forma cetonică.

MASAKAZU, N., ş.a., Bull. Chem. Soc. Jpn., **65**, nr.7, 1992, p.1999

D.B.

Reacţiile nitroclorobenzenilor cu sulfura de sodiu. Modificarea selectivităţii în prezenţa catalizatorilor cu transfer de fază. σ-Nitro şi p-nitroclorobenzen sînt reduşi la cloroaniline atît în prezenţa cît şi în absenţa catalizatorilor de transfer de fază. Folosirea catalizatorilor de transfer de fază, cînd sulfura de sodiu este solidă, determină modificarea completă a cursului reacţiei rezultînd sulfura de dinitrodifenil. Reacţia m-nitroclorobenzenului (MNCB) cu sulfura de sodiu solidă conduce, totuşi numai la m-cloroanilină chiar în prezenţa catalizatorului. Studierea transferului de masă s-a realizat considerîndu-se ca substrat organic m-nitroclorobenzenul. S-au folosit doi catalizatori diferiţi de transfer de fază şi anume bromura de tetrabutilamoniu (TBAB) şi polietilen glicolul-400 (PEG-400). S-a studiat efectul vitezei de agitare asupra vitezei reacţiei dintre MNCB şi Na_2S solidă, atît în prezenţa cît şi în absenţa catalizatorului de transfer de fază. S-a găsit că în absenţa catalizatorului, viteza de reacţie se dublează aproximativ cînd viteza de agitare variază de la 1000 la 2000rpm, în timp ce, în prezenţa TBAB, pentru aceeaşi variaţie a vitezei de agitare, viteza de reacţie creşte numai cu 10%. Efectul temperaturii asupra vitezei de reacţie solid-lichid a fost studiat în domeniul 40-80^{0}C.Prin analiza de regresie liniară s-au obţinut valorile pentru energia de activare aparentă şi anume 4,22 kcal/mol în absenţa catalizatorului şi 10,16 kcal/mol în prezenţa catalizatorului. Viteza de reacţie creşte cu mărirea volumului de apă adăugat. Un factor de creştere de aproximativ 10 s-a obţinut cînd s-a adăugat un volum de apă corespunzător formării soluţiei saturate de sulfură de sodiu. S-a constatat că viteza de reacţie a MNCB cu soluţia apoasă de Na_2S în absenţa catalizatorului nu prezintă rezistenţă la difuzie la 60^{0}C. S-a studiat efectul temperaturii asupra vitezei reacţiei lichid-lichid şi s-au stabilit valorile energiei de activare aparente şi anume 11,25 kcal/mol în absenţa catalizatorului şi 8,04 kcal/mol în prezenţa catalizatorului de transfer de fază. S-a stabilit că reacţia solid-lichid este controlată de transferul de masă în absenţa catalizatorului, pe cînd în prezenţa catalizatorului, reacţia este controlată cinetic avînd rezistenţa la transferul de masă neglijabilă. Reacţiile lichid-lichid s-au găsit a fi controlate cinetic atît în absenţa cît şi în prezenţa catalizatorului de transfer de fază.

PRADHAN, N.C., SHARM, M.M., Ind. Eng. Chem. Res., **31**, nr.7, 1992, p.1606

D.B.

Generarea simultană a t-BuO. şi t-BuOO. la descompunerea 2,2-bis (t-butildioxi) propan. O nouă metodă de introducere a grupei t-BuOO în moleculele organice. S-a dezvoltat o metodă sintetică, care decurge prin radicali liberi în vederea introducerii grupei t-BuOO în diferite substraturi organice, folosind 2,2-bis (t-butildioxi) propan care conduce eficient la doi radicali cu centrul radicalic la oxigen şi anume, t-BuO. şi t-BuOO. prin termoliză. Reacţia termică a 2,2-bis(t-butiloxi) propan(1) cu cumenul conduce la peroxidul dialchilic dorit, peroxid de t-butil 1-metil-1-feniletil cu randament bun (53% faţă de (1)) împreună cu o cantitate apreciabilă de dimerul, 2,3-dimetil-2,3-difenilbutan, ca produs secundar. Adiţia t-BuOOH măreşte randamentul în peroxidul dialchilic la 82% odată cu micşorarea celui de formare a dimerului (<10%). De asemenea, prin reacţia izobutironitrilului şi izopropil, metilcetonei se obţin peroxizi dialchilici cu randamente bune. Prin această metodă se pot prepara peroxizi dialchilici nesimetrici conţinînd grupe funcţionale, dacă substraturile sînt donori buni de hidrogen. Reacţia t-BuOOC$(CH_3)_2$OOBu-t cu cumenul are loc la 120^{0}C în atmosferă de azot. Peroxidul de t-butil-1-metil-1-feniletil şi 2,3-dimetil butanul s-au obţinut ca produse principale de reacţie. În timp ce cantitatea de dimer se măreşte cu mărirea timpului de reacţie, cantitatea de peroxid rămîne constantă cu 4h înaintea descompunerii complete a (1). Pentru obţinerea celei mai mari selectivităţi pentru peroxizi, timpul de reacţie ce se foloseşte este de 2h, la o conversie de aproximativ 50%. Reacţiile cu alţi alchilbenzeni (spre exemplu toluenul, etilbenzenul) ce au atomi de hidrogen benzilici, au loc la 120^{0}C timp de 2h. Reacţia cu cumenul are loc în prezenţa t-BuOOH în vederea reducerii formării dimerului. Introducerea cu selectivitate mare a grupei t-BuOO s-a realizat pentru izobutironitril şi izopropil, metil cetonă pentru a produce 2-(t-butildioxi)-2-metil propannitril şi respectiv 3-(t-butil-dioxi)-3-metil-2-butanonă. Selectivitatea mare se explică prin reactivitatea mare a grupei t-BuO. faţă de legătura C terţiar-H adiacentă faţă de grupele funcţionale.

WATANABE, Y., OHTA, K., SUYAMA, S., Bull. Chem. Soc. Jpn., **65**, nr.8, 1992, p. 2063 .

D.B.

O nouă sinteză a derivaţilor 1-oxidici cu 2-fosfinoilfosfolan. Reacţiile 1-oxidului de 2-fosfolen cu N-bromoacetamida în soluţie apoasă de solvent organic duc la 1-oxid de 2-bromo-3-hidroxifosfolan care reacţionează cu sărurile de sodiu ale fosfonaţilor dialchilici rezultînd derivaţi 1-oxidici ai 2-fosfinoilfosfolanului. De asemenea, s-a preparat şi 4-fosfinoil-2-fosfolen. 2-Fosfolenele se obţin prin reacţia Diels-Alder a triclorurii de fosfor cu 1,3-alcadiene, urmată de alcooliza aductului Diels-Alder în cloroform. Reacţia are loc la temperatura camerei, iar randamentul maxim este de 63%. Tratarea 2-fosfolenilor cu N-bromoacetamidă determină introducerea atomului de brom şi a grupei hidroxil în poziţia 2 şi respectiv în poziţia 3, rezultînd bromhidrine cu randamente de 55-99%. Reacţia are loc în solvent: THF-apă sau acetonă-apă. Reacţia bromhidrinelor cu fosfitul trimetilic nu conduce la derivaţi 1-oxidici ai 2-fosfinoil fosfolanului. Grupa hidroxil a fosfolanilor a fost protejată rezultînd derivaţi acetilici, tetrahidropiranilici sau benzoilici, ce au fost trataţi cu sarea de sodiu a fosfenaţilor dialchilici sau cu difenilfosfinoxid pentru a se prepara 2-fosfinoilfosfolan 1-oxid. Deşi, în general, derivaţii difenilfosfinoilici s-au obţinut cu randamente bune, dimetoxifosfinoilul şi dietoxifosfinoilul s-au obţinut cu randamente mici. Spectrul RMN-^{1}H a derivaţilor 2-dialchiloxifosfinoil fosfolanului sugerează prezenţa diastereoizomerilor. 4-Bromo-1-metoxi-2-fosfolen conduce la 4-difenilfosfinoil-1-metoxi-2-fosfolen 1-oxid cu un randament

de 76% prin tratarea difenilfosfin oxidul în condiţii de reacţie similare cu cele de la prepararea derivaţilor 2-fosfinoilici.
YASUSHI, M., MITSUJI, Y., TATSUO, O., Bull. Chem. Soc. Jpn., **65**, nr.7, 1992, p.2004

D.B.

Perfluoroalchilarea olefinelor prin electrooxidarea acizilor perfluoroalcanoici. Prin electrooxidarea acizilor perfluoroalcanoici $RfCO_2H$ (Rf=CF_3, C_3F_7, C_7F_{15} împreună cu CHF_2, CH_2F) în prezenţa olefinelor cu deficit de electroni (acrilat de metil, metacrilat de metil, acrilamidă şi acrilonitril) se pot obţine produse perfluoroalchilate. Electroliza are loc în MeCN-H_2O (7:1) folosindu-se electrozi de platină într-o celulă de electroliză nedivizată. Dimerizarea acrilatului de metil însoţeşte perfluoroalchinarea care are un randament de 40-50% la o densitate de curent de 20 mAcm-2. Adiţia 1,2 a radicalilor trifluorometilici sau difluorometilici la legătura dublă carbon-carbon este predominantă în cazul acrilamidei la densităţi de curent mari (100-200mA cm^{-2}). Pe de altă parte, adiţia 1,2 a grupelor trifluorometilice şi acetamidice şi adiţia 1,2 a grupelor trifluorometilice şi hidroxilice au loc în cazul electrolizei ce se desfăşoară la densităţi mici de curent (5mA cm^{-2}) a metacrilatului de metil.
KENJI, U., SHUNSUKE, W., YUKIO, T., Bull. Chem. Soc. Jpn., **65**, nr7, 1992, p.1976

D.B.

PETROCHIMIE

Desulfurarea cocsului de petrol. Pentru desulfurarea cocsului de petrol s-au propus diferite procedee de la cele pur fizice precum extracţia cu solvent la tratarea termică sau chimică, folosind diferiţi agenţi precum hidrocarburi gazoase, compuşi ai metalelor alcaline şi hidrogen. Ca urmare a complexităţii legăturilor sulf-carbon din cocs şi naturii extrem de variată a cocsului, s-au prelucrat în special date empirice. Concluzia acestui studiu este că tratamentul termic ce foloseşte un agent potrivit este esenţială pentru desulfurarea eficientă la temperaturi mai mici de 1100K. La temperaturi mai mari de 1700 K, desulfurarea eficientă se realizează prin tratament termic pur. Tratarea cu abur, încălzirea cu gaze purtătoare de sulf sau recircularea efluentului gazos se pot utiliza, dar cu avantaje puţine. La 1400-1600 K, desulfurarea eficientă se poate realiza fie prin hidrodesulfurare simplă, fie prin tratarea cu hidrocarburi gazoase nesaturate. La temperaturi de 1170-1200 K, desulfurarea eficientă se realizează fie prin tratarea cu Na_2CO_3 sau K_2CO_3, fie prin peroxidare urmată de tratarea cu CH_4. La temperaturi mai mici de 1100 K, sînt posibile două metode : (a) hidrosulfurarea la presiuni înalte, impregnarea cu NaOH, preoxidarea sau fluidizarea ; (b) tratamentul cu NaOH sau KOH. Deoarece pentru desulfurarea eficientă sînt necesare cantităţi mari de compuşi ai metalelor alcaline, iar în cazul peroxidării se reduce producţia de cocs, devine evident că hidrodesulfurarea în strat fluidizat este cea mai preferabilă metodă de îndepărtare a sulfului . Acest proces se aşteaptă să fie mai eficient în cazul în care cocsul are un conţinut mare de sulf, cenuşă şi conţine metale grele, în timp ce la temperaturi mai mici de 1170 K trebuie evitate efectele negative asupra desulfurării produse de conţinutul mare de cenuşă şi de prezenţa metalelor grele. Procesul va determina o creştere a porozităţii şi a suprafeţei precum şi o îmbunătăţire a reactivităţii. Aceste proprietăţi sînt dependente de concentraţia sulfului. Se presupune că datorită tratamentului cocsului au loc modificări structurale. Densitatea cocsului va creşte ca urmare a tratamentului şi vor rezulta pierderi în greutate mai mici de 10%.
HASSAN AL-HAJ-IBRAHIM, BADIE I. MORSI, Ind. Eng. Chem. Res., **31**, nr.8, 1992, p.1835

D.B.

Parametrul principal : rezistenţa la fluaj. Creşterea severităţii la cuptoarele petrochimice a determinat Manoir Industries să continue programul de cercetare în ceea ce priveşte aliajele pe bază de Manaurit, bazîndu-se pe experienţele şi pe rezultatele excelente obţinute cu Manauritul 36X, Manauritul 36XS şi Manauritul XT. S-a urmărit începînd cu 1974 îmbunătăţirea rezistenţei la fluaj, ductilităţii la temperatură ridicată, rezistenţei la oboseala termică, rezistenţei la carburizare. Rezultate excelente s-au obţinut prin favorizarea precipitării carburilor secundare prin modificarea morfologiei carburilor primare. Printr-o combinare exactă a niobiului, titanului şi a altor elemente ce s-au adăugat la Manauritul 36, rezultă Manauritul XM. Acesta are o rezistenţă la fluaj cu aproximativ 15% mai mare decît cea a Manauritului 36X. Manauritul XM are rezistenţă foarte bună la carburizare în compariţie cu Manauritul 36XS. Aceste rezultate s-au obţinut datorită schimbării morfologiei carburilor primare. Mai mult, Manauritul XM prezintă o rezistenţă la oxidare excelentă şi o capacitate de sudare după îmbătrînire. Aceste diferite calităţi permit folosirea Manauritului XM atît la reformare cît şi la cracare. Manauritul XTM rezultă prin modificarea Manauritului XT prin înlocuirea combinaţiei tungsten/niobiu cu combinaţia niobiu/titan identică cu cea a Manauritului XM. Principalele îmbunătăţiri ale Manauritului XTM în comparaţie cu Manauritul XT sînt: rezistenţa la fluaj şi rezistenţa la oboseală termică. S-au îmbunătăţit proprietăţile Manauritului XT la carburizare şi oxidare. Capacitatea de sudare a acestui aliaj după îmbătrînire este bună. Acest aliaj se recomandă pentru temperaturi de operare foarte ridicate, de pînă la 1200^0C, la cracări. Mai mult, Manauritul XTM poate fi folosit la reformare cînd conductele sînt încălzite cu combustibil, conţinînd sulf, vanadiu, sodiu.
Hydrocarbon Processing, octombrie 1992, p.128

D.B.

INGINERIE CHIMICĂ

Modelarea cracării termice a etanului şi propanului într-un reactor neizoterm cu transport pneumatic vertical. S-a formulat un model pentru cracarea termică necatalitică a etanului şi propanului într-un reactor neizoterm, adiabat, cu transport vertical, pneumatic.
Acest model ia în consideraţie proprietăţile hidrodinamice ale amestecului gaz-solid, transferul de căldură între particulele fazei gazoase şi schema cinetică ce implică 81 de reacţii radicalice, între 11 molecule şi 11 radicali. Simulările cracării etanului la o conversie stabilită arată că diametrul particulei şi raportul solid/hidrocarbură au cel mai important efect asupra performanţei reactorului; s-a găsit că diametrul optim al particulelor este de 50μm. S-au comparat performanţele reactorului cu transport cu cele ale cuptorului de piroliză convenţional. Calculele au arătat că în cazul reactorului cu transport se pot atinge randamente în etilenă mai mari la timp de retenţie mult mai mic pentru o conversie dată.
Totuşi, propilena care este unul dintre produsele principale la cracarea propanului, se produce cu randamente mai mari în cuptorul de piroliză convenţional. Pentru particulele cu diametru mic şi pentru raportul solid/hidrocarbură, efectele de accelerare a particulelor la intrarea în reactor pot fi neglijate fără introducerea unor erori semnificative.
KOYAMA, H., DRANOFF, J.S., Ind. Eng. Chem. Res., **31**, nr.10, 1992, p.2265

D.B.

Coeficienţii de transfer de masă gaz-lichid în reactorul cu funcţionare discontinuă cu zonă activă în formă de suspensie lichidă, echipat cu agitator ce induce singur gaz. S-au determinat coeficienţii de transfer de masă gaz-lichid(k_La) şi solubilitatea hidrogenului într-un reactor tip autoclavă cu funcţionare discontinuă, cu agitare pe baza cineticii absorbţiei fizice a solutului gazos; s-au considerat sistemele organice: 2-propanol/hidrogen, o-crezol/hidrogen, şi amestecul (1/3 o-crezol + 2/3 2-propanol)/hidrogen în intervalul de temperatură 30-120^{0}C. S-a studiat influenţa principalilor parametri de funcţionare:viteza de agitare, temperatura, presiunea totală, raportul volumelor gaz/lichid, concentraţia şi diametrul particulelor solide. Valorile experimentale s-au corelat printr-o relaţie empirică de tipul Sh=f(Re, Sc, We, (Vg/Vl)). În cazul folosirii reactorului tip autoclavă, metoda dinamică bazată pe cineticile absorbţiei fizice izocore a solutului gazos, permite determinarea rapidă şi corectă, simultană, atît a solubilităţii solutului gazos cît şi a coeficientului volumetric de transfer de masă în mediu organic. Această metodă a fost utilizată pentru sistemele H_2/solvent organic între 20-120^{0}C. Parametrii de operare, care determină valorile coficientului de transfer de masă în ordinea scăderii importanţei, sînt: viteza de agitare, temperatura, raportul de umplere şi mai puţin concentraţia solidului. Mai mult, nu s-a observat influenţa presiunii totale şi a dimensiunii particulelor asupra valorilor k_La. Aceste date au fost corelate într-o relaţie empirică ce exprimă numărul lui Sherwood; aceste date sînt foarte folositoare pentru modelarea randamentului hidrogenării catalitice în reactoarele sub presiune cu suspensie lichidă.

HICHRI, H., ş.a., Ind. Eng. Chem. Res. Res., **31**, nr.8, 1992, p.1864.

D.B.

cronică

Rentabilizarea marilor platforme industriale, specifice industriei chimice, constituie o preocupare de real interes economic pentru toate societăţile comerciale din România.

În acest context ca deosebit de interesantă considerăm iniţiativa societăţii comerciale VERACHIM S.A. Giurgiu de a organiza în perioada 4-6.XII.1992 un simpozion cu participarea unor reprezentanţi ai centrelor universitare din ţară, în vederea examinării posibilităţilor de retehnologizare a combinatului.

La această manifestare au participat reprezentanţi ai principalelor catedre de specialitate din facultăţile de chimie industrială şi utilaj chimic din centrele universitare Bucureşti, Iaşi, Cluj, Ploieşti, Timişoara şi Galaţi.

La întîlnire au fost prezenţi ,de asemenea, reprezentanţi ai unor institute de cercetare şi proiectare : IITPIC-Bucureşti, ICITPR-Ploieşti şi Petru Poni-Iaşi.

Ţinînd seama de profilul societăţii comerciale VERACHIM S.A. Giurgiu şi anume: chimizarea propenei, chimizarea grăsimilor animale şi vegetale, auxiliari pentru industria cauciucului, auxiliari pentru industria hîrtiei, coloranţi, pigmenţi, lacuri, vopsele, intermediari pentru coloranţi şi pigmenţi, produse polimerice din gama epoxi, polieterice, alchidice, participanţii la simpozion au analizat perspectivele dezvoltării acestor domenii, extinderea gamei sortimentale, făcînd propuneri concrete pentru asimilarea unor noi tehnologii privind fabricarea de produse chimice cu desfacere certă.

Ţinînd seama de posibilităţile tehnice ale combinatului de a efectua operaţii chimice : sulfonări, clorurări, condensări, neutralizări, precipitări, nitrări, amonoliză, hidrogenări, esterificări, transesterificări şi a unor operaţii fizice : filtrări, centrifugări, uscări, extracţii, distilări, rectificări, amestecări finisări produse pulverulente s-au propus societăţii comerciale VERACHIM S.A. Giurgiu un număr mare de colaborări privind asimilarea unor noi tehnologii, ce implică operaţiile chimice şi fizice menţionate.

În vederea unei reale competitivităţi pe piaţa internă şi externă societatea comercială VERACHIM S.A. Giurgiu şi-a propus asimilarea în fabricaţie a unor produse, aparţinînd unor domenii tehnologice de virf : produse chimico-farmaceutice şi produse polimerice cu înalte performanţe, cum ar fi poliuretanii modificaţi etc.

Participanţii la simpozion au manifestat o deosebită receptivitate oferindu-şi colaborarea în vederea asimilării în fabricaţie a unor medicamente şi polimeri performanţi.

Trebuie subliniată preocuparea permanentă a conducerii societăţii comerciale VERACHIM S.A. Giurgiu de a dezvolta un program de modernizare, retehnologizare şi diversificare a producţiei folosind cu precădere inteligenţa românească a specialiştilor, care îşi desfăşoară activitatea în centrele universitare şi în institutele de cercetare departamentală.

Programul simpozionului a fost structurat astfel :

În prima zi dl. director general dr.ing.Vasile Popescu împreună cu colectivul de conducere format din : director tehnic ing.Stelică Dumitrescu, director comercial ing. Petre Defta şi director mecano-energetic ing.Paul Dumitru au făcut o prezentare a societăţii comerciale VERACHIM S.A. Giurgiu sub aspect istoric, tehnologic, economic şi al dotărilor cu aparatură existentă în cadrul combinatului, subliniind experienţa şi receptivitatea colectivului de conducere în activitatea de retehnologizare în perioada 1990/1993.

Pe baza datelor prezentate participanţii la simpozion au putut stabili care anume din tehnologiile pe care le posedă pot fi asimilate în fabricaţie curentă la societatea comercială VERACHIM S.A. Giurgiu. Pentru confirmarea alternativelor alese de participanţi în a doua zi a simpozionului a fost vizitată platforma industrială Giurgiu, colectivul de conducere şi inginerii din combinat, furnizînd participanţilor toate datele tehnologice solicitate.

Lucrările simpozionului s-au concretizat în cea de a treia zi prin încheierea unor colaborări privind asimilarea de noi produse în fabricaţia curentă la societatea comercială VERACHIM S.A. Giurgiu pe baza unor comenzi ferme din partea acestora.

Manifestarea a constituit un prilej de cunoaştere mai bună a specialiştilor, care îşi desfăşoară activitatea în învăţămîntul superior, cu cei din cercetare şi producţie în vederea stabilirii unor colaborări viitoare.

NELIA MIHĂILĂ

Index alfabetic pe autori pe anul 1992

A

Alexe, S. 3-4, p.167
Angelescu, A. 3-4, p.158
Anghel, D. 10, p.658
Antohe, N.10, p.614
Avram, R. 3-4, p.113

B

Baciu, L. 5-6, p.226
Badea, I. 10, p.654
Badea, F. 8, p.498
Badea, O. 3-4, p.141
Baiulescu, G.E 3-4, p.155
Băcăoanu, A. 3-4, p.147
Băloiu, L.M. 3-4, p.158
Bejan, L. 5-6, p.236
Belcu, M.1-2, p.29; 3-4, p.129
Bonciocat, N. 5-6, p.226
Borbală, G. 7, p.409
Borda, M. 5-6, p.226
Budeanu,C. 10, p.614
Budrugeac, S. 11-12, p.704
Burtică, G. 1-2, p.42
Butucelea, A. 10, p.658

C

Cazacu,C. 7,p.405; 10, p.654
Cătuneanu, R. 1-2, p.36
Cheţa, I. 7, p.372; 9, p.519
Chirigiu,L. 9, p.579
Chüjo, R. 7, p.352
Ciobanu, D. 5-6, p.279
Ciocîlteu, S.M. 10, p.632
Ciohodaru, G. 5-6, p.275
Ciorănescu-Neniţescu, E. 8, p.512
Ciocăzanu, I. 7, p.366
Cioroianu, D. 3-4, p.117
Ciugureanu, C. 11-12, p.700
Cîrtoaje, V. 7, p.390
Cociaşu, C.A. 1-2, p.20
Corobea, M. 1-2, p.20
Constantinescu, D. 1-2, p.52
Constantinescu, T. 11-12, p.704
Costache, D, 5-6, p.272
Crăciun, C. 9, p.583
Crăciun, M. 10, p.632
Creţu, S. 3-4, p.171; 10; p.617
Cristescu, C. 3-4, p.113
Cristian, G. 5-6, p.247
Curteanu, S. 8, p.571

D

Danciu, E. 10, p.650
David, I. 3-4, p.135
Dăneţ, A.F. 7, p.398
Dima,R. 3-4, p.132; 7, p.382; 9, p.561; 11-12, p.726
Dinulescu, I.G. 8, p.502
Dobre, T. 10, p.635
Dorobanţu, E. 11-12, p.697
Drăguţan, Valeriu, 8, p.514
Drob, P. 1-2, p.68
Dumitraşcu, F. 8, p.506
Dumitrescu, V. 7, p.405
Duschka, E.R. 7, p.409
Duţă, I. 3-4, p.113

E

Efimov, V. 10, p.643
Eftimie, E. 3-4, p.141
Elian, M 8,p.512

F

Floarea, O. 3-4, p.132; 7, p.382; 9, p.561; 10, p.635; 11-12, p.726
Florescu, M. 7, p.337; 8, p.483

G

Gabor, D.9. p.586; 11-12, p.723
Gabor, L. 9, p.586; 11-12, p.723
Gavrilescu, M. 10, p.643
Gânju, D. 10, p.632
Gănescu, I. 9, p.579
Georgescu, N. 5-6, p.236
Gheorghiu, M. 7, p.366
Golfinopoulos, G. 9, p.545; 11-12, p.710
Gropşian, Z. 1-2, p.56; 9,p.586, 11-12, p.723
Guşatu, N. 3-4, p.158

I

Ioachimescu, O. 1-2, p.73
Ionescu, I. 3-4, p.117
Ionescu, M. 3-4, p.158; 3-4, p.171; 7, p.386
Ionescu, M.S. 11-12, p.730
Iovi, A. 1-2, p.42
Iovu, M. 11-12, p.697
Iuteş - Petrescu, N. 11-12, p.734
Iuteş-Petrescu, T. 11-12, p.734
Ivănuş, G. 7, p.346

J

Jinescu. G. 5-6, p.252, 9, p.564

K

Kékedy, L. 9, p.576
Kolozsi, E. 10, p.663
Kraft, E. 3-4, p.171

L

Lavric, V. 5-6, p.252; 9, p.564
Lăzărescu, A. 5-6, p.297
Lăzărescu, V. 10, p.622
Luca, C. 5-6, p.282
Lupu, C. 5-6, p.279

M

Mateescu, C.D. 1-2, p.32
Mateescu, G.A. 1-2, p.32
Meghea, A. 1-2, p.29
Mehedinţeanu, L. 3-4, p.117
Meltzer, V. 7, p.366
Mercea, P.V. 3-4, p.121
Mihai, G. 8, p.512
Mihai, M. 7, p.366; 8, p.512
Mihai, T. 7, p.372; 9, p.549
Mihaiu, V. 9,p.557
Minea, R. 9, p.586; 11-12, p.723
Moldovan, G. 5-6, p.236
Mureşan, N. 1-2, p.64; 5-6, p.282
Mureşan, V. 5-6, p.282

N

Negrea, D. 5-6, p.222
Neniţescu, C.D. 8, p.468
Niculete, E. 5-6, p.275
Nicolae, , V. 5-6, p.297

O

Olteanu, B. 5-6, p.205
Olteanu, M. 5-6, p.236
Oprea, F. 7,p.372; 9, p.549
Onu, P. 10, p.632

P

Papadopol, E. 5-6, p.226
Papahagi, L. 3-4, p.113
Panaitescu, C. 5-6, p.263
Panaitescu, G. 9, p.553
Paraschiv, N. 7, p.390
Pavel, A. 5-6, p.287
Paven, H. 11-12, p.716
Pălivan, C. 5-6, p.275
Părăuşanu, V. 9, p.545; 10, p.609; 11-12, p.710
Păsărin, S. 10, p.654
Pătrăşcioiu, C. 3-4, p.141
Păunescu, M. 1-2, p.78; 7, p.414
Petrescu, S. 1-2, p.47; 5-6, p.242
Pincovschi, E. 3-4, p.129
Pîrvulescu, L. 7, p.366
Platon, A. 11-12, p.734
Pleniceanu, M. 1-2, p.64; 5-6, p.282
Pode, R. 1-2, p.42
Pode, V. 1-2, p.42
Pogani, I. 8, p.457
Ponoran, I. 9,p.545; 10, p.609; 11-12, p.710
Popa, E.O. 3-4, p.155
Popa, I. 9, p.579
Popa, M. 10, p.617
Popa, M.V. 7, p.420; 9, p.583; 10, p.658
Popovics, S. 11-12, p.716
Precup, I. 3-4, p.141
Preventzas, A. 10, p.609
Puricel, E. 11-12, p.704

R

Rădoi, I. 10, p.617
Răileanu, D. 8, p.506
Răileanu, R. 9, p.557
Răzuş, A.C. 8, p.491
Renert, M. 1-2,p.78; 7, p.414
Roman, R.V. 10, p.643
Roşca S. 8, p.461
Roşu, N. 11-12, p.730
Rughiniş, D. 5-6, p.275
Russu, R.V. 10, p.643

S

Savu, D. 3-4, p.113
Sârbu, P. 11-12, p.710
Săvescu, V. 3-4, p.117
Sebe, I. 5-6, p.222
Simedrea, F. 1-2, p.32
Soare, G. 10, p.650
Stanciu, C. 5-6, p.279
Stănescu, D. 10, p.663
Strătulă, C., 7, p.372; 9, p.549
Stoica, A. 1-2, p.5; 3-4, p.109; 5-6, p.216; 7, p.346
Stoica,L. 1-2, p.36

Stoica, M. 3-4, p.167
Stretcu, M. 1-2, p.68
Surpăţeanu, G. 10, p.614

Ş

Şerban, I. 1-2, p.26
Şerban, V. 1-2, p.26
Şora, I. 3-4, p.135
Şora, M. 1-2, p.56; 3-4, p.135
Ştefan, T. 1-2, p.52; 3-4, p.155, 7, p.402
Şunel, V. 11-12, p.700

T

Tamas, V. 11-12, p.730
Teodorescu, Ş. 5-6, p.297
Tigîneanu, E. 8, p.506
Tomescu, M. 3-4, p.171
Tudose, R.Z. 3-4, p.147
Tufan, E. 10, p.617

U

Ungureanu, Ş. 9, p.571

V

Vasilescu, A. 9, p.557
Vasilescu, E. 1-2, p.68
Vass, M. 10, p.622
Vîlcu, R. 7, p.366
Vlad, F. 3-4, p.162
Vlădescu, L. 10, p.654
Vodnár, I. 1-2, p.60; 10, p.663

Z

Zaharescu, M. 9, p.557

Index alfabetic pe subiecte pe anul 1992

A

Acetat de celuloză, permeaţia gazelor prin membrane asimetrice, 3-4, 121
Acizi alchil-naftalin sulfonici, caracterizare analitică, 3-4, 158
Acid bromaminic, sinteze de coloranţi antrachinonici, 5-6, 222
Agenţi tensioactivi, separarea prin flotaţie din apele reziduale, 1-2, 36
Alchil-ester-fosfaţi, inhibitori de coroziune, 1-2, 73
n-Alcani, oxidare în prezenţa catalizatorilor, 3-4, 113
Aminoacetat de etil, determinare cantitativă în probe care conţin acid aminoacetic, 10, 654
Aminometil furfuril eteri, 11-12, 697
Amintiri despre profesorul C.D.Neniţescu, 8, 527
Aparate cu serpentină de contactare gaz-lichid şi amestecare autoindusă de tip Vodnár, 1-2, 60
Aspecte ale curgerii fazei gazoase prin umpluturi mobile parţiale înecate, 10, 635
Ape reziduale, separarea prin flotaţie a agenţilor tensioactivi, 1-2, 36
Arsine terţiare, combinaţii complexe binucleare ale Pd (II), 1-2, 26
Asamblări cu flanşe, metodologie de calcul, 7, 414
Avarierea unui recipient cilindric vertical, cu funcţie de rezervor tehnologic, în circumstanţe de presurizare exterioară accidentală, 5-6, 287

B

Baterii acide cu plumb, studiul structurii şi al conţinutului de zgură, 1-2, 32
Bioreactoare, elemente de cinetică, 5-6, 252
Bioreactoare, transfer de masă - bioproces, 9, 564
Biosinteză, aspecte privind separarea în cîmp centrifugal a lichidelor, 10, 643

C

Cadmiu, analiza ionilor prin DPP, 7, 402
Caprolactamă, studiul comparativ al purificării cu doi solvenţi, 7, 372
Caprolactamă, studiu teoretic şi experimental al reacţiilor cu izotiocianaţi, 10, 614
Carbonat de calciu, solubilitate în soluţii de săruri de amoniu, 3-4, 129
Catalizatori zeolitici pentru sinteza hidrocarburilor alchilaromatice, 9, 545
Catalizatori V_2O_5 - MoO_3 pentru oxidarea selectivă a hidrocarburilor C_4, 10, 609
Catalizatori de tip metal/suport, metode electrochimice de caracterizare, 10, 622
Catalizatori zeolitici, 11-12, 710
Chimie analitică, dispozitiv şi metodă de titrare rapidă prin injectare în flux, 7, 398
Chimia analitică de proces, 9, 576
Chimia carbomoleculară, o nouă disciplină în chimie, 7, 337.
Chinolină, efecte inhibitoare de coroziune, 3-4, 171
Cianociclobutanone, 2-t- butil, derivaţi, analiză termică, 7, 366
Ciclobutadienă, cercetări în domeniu ale prof. C.D. Neniţescu, 8, 502
Cinetica uscării, influenţa substanţelor tensioactive, 5-6, 247
Cocs, ardere pentru regenerarea straturilor de catalizator, 7, 386
Cocsochimie, cercetare carbopetrografică, 5-6, 263
Codamin-P, separare şi determinare densitometrică a paracetamolului, fenacetinei, cofeinei, 11-12, 730
Coloane echipate cu tuf vulcanic în vederea reţinerii ionului amoniu conţinut în apă, 1-2, 42
Coloranţi antrachinonici, sinteze, 5-6, 222
Coroziune, comportarea la coroziune în mediul marin a unor protecţii realizate din noi tipuri de cauciucuri indigene, 1-2, 68
Coroziunea unor oţeluri în apă saturată cu hidrogen sulfurat, 7, 420
Coroziune, efecte inhibitoare determinate de derivaţii cuaternari de amoniu ai piridinei şi chinolinei, 3-4, 171
Coroziunea oţelurilor de foraj în soluţii de acid clorhidric prin utilizarea inhibitorilor de coroziune, 9, 583
Cristalizare din topitură, transfer de căldură, modelare matematică, 1-2, 47
Cristalizarea din topitură, transfer de căldură, 5-6, 242
Coroziune de contact specifică elementelor de rulmenţi, 10, 658
Cupru, senzori electrochimici pentru determinarea potenţiometrică, 1-2, 64
Cupru (II), metode de determinare cu analogii sării lui Reinecke, 9, 579

D

Difenildihidropentalene, 8, 512

E

Ecuaţii de stare, studiul comparativ, 9, 553
Efectele antientropice ale dezvoltării ingineriei chimice şi biochimice II, 1-2, 20
Electrochimice, metodă şi electrod sumă pentru determinarea concentraţiei totale de ioni liberi din soluţii V.Cuplarea unui electrod sumă cu un electrod redox în celule electrochimice conţinînd soluţii electrolitice cu amestecuri miscibile apă-solvent neapos, 5-6, 226
Electrozi ion selectivi cu membrană lichidă pentru Cu (II) pe bază de complecşi simpli şi micşti, 5-6, 282
Electrozi cu mişcări alternative în cinetica electrochimică
I.Efectul vibrat competitiv cu electrozii disc rotativ şi disc inel-rotativ, 10, 617
Energie, problemele energiei şi lucrările celui de-al 13-lea Congres Mondial al Petrolului, 1-2, 5
Etilbenzen, mononitrare, analiza gaz-cromatografică, 3-4, 162
Extracţie electrolitică, modelare reactoare, 1-2, 52
Extracţia în contracurent a aromatelor, modelare proces, 3-4, 141

F

Filtrare suspensii solid-lichid, influenţa agitării, 1-2, 56
Filtrare în cîmp ultrasonic, separarea suspensiilor solid-lichid, 3-4, 135
Flotaţie, separarea agenţilor tensioactivi din ape reziduale, 1-2, 36
Fosfine, combinaţii complexe binucleare ale Pd (II), 1-2, 26
Friedel Crafts-reacţie, contribuţii ale prof. C.D. Neniţescu, 8, 491
Fulerene, 7, 337

H

Hidrocarburi alchilaromatice, sinteza, 9, 545
Hidrodinamică, caracterizarea aparatelor cu tub central de tiraj sau cu buclă, 10, 663

I

Indol şi epigonii, sinteze Neniţescu, 8, 506
Inginerie chimică şi biochimică, efecte antientropice, 1-2, 20
Izotiocianaţi aromatici, reacţii cu caprolactama, 10, 614

L

Lichide magnetice, caracterizare dimensională, 11-12, 723

Lichide magnetice, perfecţionarea procesului de obţinere, 9, 586

M

Maltol, obţinere prin hidroliza streptomicinei, 11-12, 704

Marketing şi desfacere în domeniul produselor petroliere, 5-6, 216

Matematică, caracterizarea aparatelor cu tub central de tiraj sau cu buclă, 10, 663

Mecanice, eficienţa extinderilor de suprafaţă cu aripioare rectangulare, 10, 650

Mecanice, analiza constructiv-funcţională a supapelor de respiraţie pentru rezervorul de presiune medie.Proiectarea unor supape realizabilă în România, 5-6, 297

Mecanice, comportarea garniturilor de etanşare din material de tip "It" la oboseală oligociclică la presiuni mici şi mijlocii, 1-2, 78

Mercur, determinare spectrometrică din soluţii apoase cu conţinut mare de fier, 7, 405

Metanol, cercetări privind reducerea cu metanol a oxizilor de zinc şi de plumb din "pulberea" albastră, 5-6, 236

Metateza olefinelor şi acetilenelor. Aplicaţii în sinteza organică şi de polimeri, 8, 514

Metionină, determinarea fotocolorimetrică din drojdiile furajere, 5-6, 279

Modelarea reactoarelor de extracţie electrolitică, 1-2, 52

Modelarea procesului de extracţie în contracurent a aromatelor din amestecurile complexe, 3-4, 141

Monocarbamat de calciu, formarea ionului complex în soluţii amoniacale, 1-2, 29

N

C.D. Neniţescu 1902-1970, 8,457

C.D.Neniţescu - Creatorul şcolii româneşti moderne de chimie organică, 8,461

C.D.Neniţescu, " Sur les posibilités du développment d'une industrie chimique synthétique en Roumanie, basée sur les matières premières du pays", 8,468

C.D.Neniţescu, Contribuţia profesorului la iniţierea şi impulsionarea organizării cercetării ştiinţifice în industria chimică, 8,483

C.D.Neniţescu, sinteze ale indolului şi epigonii, 8,506

Nichel, senzori electrochimici pentru determinarea potenţiometrică, 1-2,64

O

Oxidarea n-alcanilor, influenţa catalizatorilor în distribuţia produselor, 3-4,113

Oxidarea selectivă a hidrocarburilor C_4pure pe sistemul catalitic V_2O_5-MoO_3, 10,609

P

Pd(II), combinaţii complexe binucleare ale Pd(II) cu fosfine şi arsine terţiare, 1-2,26

Petrol, petrochimie, un nou concept privind restructurarea industriei de prelucrare, 7,346

Piridină, efecte inhibitoare de coroziune, 3-4,171

Plumb, analiza ionilor prin DPP, 7,402

Polarografie, determinări, 3-4,155

Polimetacrilatul de metil, dependenţa de frecvenţă a parametrilor RMN, 7,352

Produse petroliere, marketing şi desfacere, 5-6,216

Propenă de chimizare, sistem automat evoluat pentru procesul de separare, 7,390

R

Reactoare de extracţie electrolitică, modelare, 1-2,52

Reologia compozitelor polimerice. VII. Aproximaţia medierilor compozite în materiale binare cu comportare viscoelastică liniară, 11-12,716

Rulmenţi, caracterizarea şi eliminarea fenomenului de coroziune, 10,658

S

Senzori electrochimici pentru determinarea potenţiometrică a cuprului şi nichelului, 1-2,64

Silice, studii de gelifiere a solului, 9,557

Sistem automat evoluat pentru procesul de separare a propenei de chimizare . II. Implementarea industrială, 7,390

Sisteme ternare , date de echilibru lichid-lichid pentru sisteme ternare formate din apă, 2-metil-5-stilpiridină, 2-metilpiridină, 4-metilpiridină, 3-4,117

Sisteme dinamice, analiză de sensibilitate, 9,571

Solvoliză, reacţii, contribuţia prof. C.D.Neniţescu şi a şcolii sale, 8,498

Solubilitatea limită a carbonatului de calciu în soluţii de săruri de amoniu, 3-4,129

Spectroscopie în infraroşu, dozări ale unor substanţe organice, 3-4,167

Spectrometrie de absorbţie atomică, studiul influenţei diverselor surse de contaminare cu cationi asupra stabilităţii unor soluţii injectabile, 5-6,275

Streptomicină, hidroliză pentru obţinerea maltolului, 11-12,704

Sulf, minereuri, procedee de valorificare, 3-4,132; 7,382; 9,561;11-12,726

Suspensii solid-lichid, influenţa agitării asupra filtrării, 1-2,56

T

Tiazol, derivaţi peptidici, 11-12,700

Tiosulfatul rezidual de pe materialele fotosensibile prelucrate - condiţie de calitate în controlul defectoscopic al produselor destinate industriei nucleare, 7,409

Toluen, mononitrare, analiză gaz-cromatografică, 3-4,162

Ţ

Ţiţei, prelucrare, consumuri energetice, 5-6,205

Ţiţei, reziduuri petroliere, comportament reologic, 11-12,734

U

Uleiuri uzate, progrese în utilizare, 3-4,109

Uscarea materialelor prin contact direct cu o suprafaţă încălzită. II. Modelarea stadiului de incălzire a materialului, 3-4,147

V

Vanadiu pentavalent, determinarea cinetică prin reacţia dintre murexid şi bromat de potasiu, 5-6,272

Z

Zeoliţi granulaţi sferic, obţinere şi caracterizare, 10,632

X

Xileni, sinteză pe catalizatori zeolitici, 11-12,710

REVISTA DE CHIMIE

Redacţia: CHIMINFORM DATA S.A., Bucureşti, Calea Plevnei 139, sector VI, 77131, C.P. 12-202,
telefon 637 25 93 sau 637 65 00 int 21,
cont virament 301.45.07.01, cont valută 472101600680, B.C. Română, filiala sector VI
cod fiscal 434344
Grafica: C. Gherase; corectura: Amelia Constantinescu

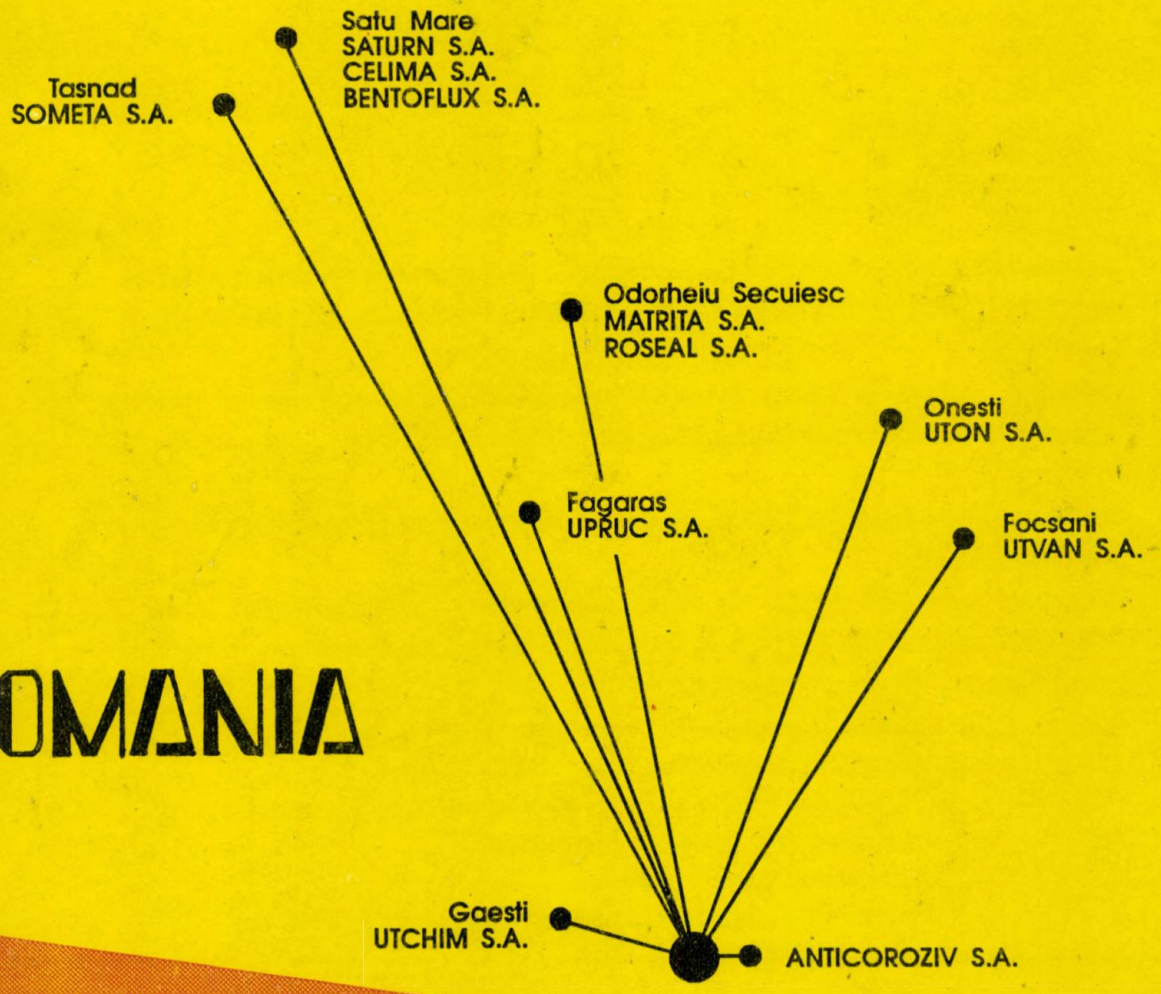
Abonamente şi comenzi din ţară şi străinătate se primesc pe adresa redacţiei

SOMUC S.A.

SOCIETATEA COMERCIALA
SOMUC S.A.

REGISTRUL COMERTULUI J40/351/1991

Un grup de producatori experimentati, asociati ai firmei SOMUC S.A. Bucuresti, in producerea si desfacerea de utilaje si echipamente pentru industria chimica, petrochimica si alimentara, va propune o gama larga de servicii.
Punem la dispozitia dv. intregul ansamblu al posibilitatilor noastre.
Produsele noastre au fost solicitate si achizitionate in vederea realizarii unor investitii in Germania, CSI, Mexic, Turcia, Egipt, Iran, Irak, Pakistan, China, Ceho-Slovacia, Bulgaria etc.
Oferta noastra cuprinde o gama larga de produse executate atit in conceptie proprie, cit si dupa documentatii tehnice furnizate de beneficiar.



BUCURESTI - SOMUC S.A.
Bd. Th. Pallady nr. 313; sector 3; cod 74584
telefon: 305420; telex: 11607

«PECO» S.A.

DISTRIBUITOR AL PRODUSELOR PETROLIERE ROMÂNEȘTI

- Societatea comercială "PECO" S.A. desfășoară o largă activitate de comercializare a PRODUSELOR PETROLIERE PROPRII la INTERN prin depozite, prin tranzit și prin stații "PECO"
- Societatea comercială "PECO" S.A. oferă spre comercializare prin rețeaua proprie mărfuri și produse de fabricație romînească, provenite din import sau preluate în consignație.
- Societatea comercială "PECO" S.A. oferă servicii de transport a produselor petroliere prin mijloace auto.
- Societatea comercială "PECO" S.A. efectuează diferite activități de servicii.
- Societatea comercială "PECO" S.A prin secția proprie de Cercetare Proiectare execută studii și proiecte în domeniile:
  - depozite și stații pentru distribuția produselor petroliere;
  - gospodăriri de carburanți și lubrifianți;
  - construcții și amenajări spații comerciale, camping, parcări;
  - S.T.E.-uri pentru locații de gestiune;
  - studii pentru vînzări și active;
  - consultanță și asistență tehnică de specialitate în domeniu.

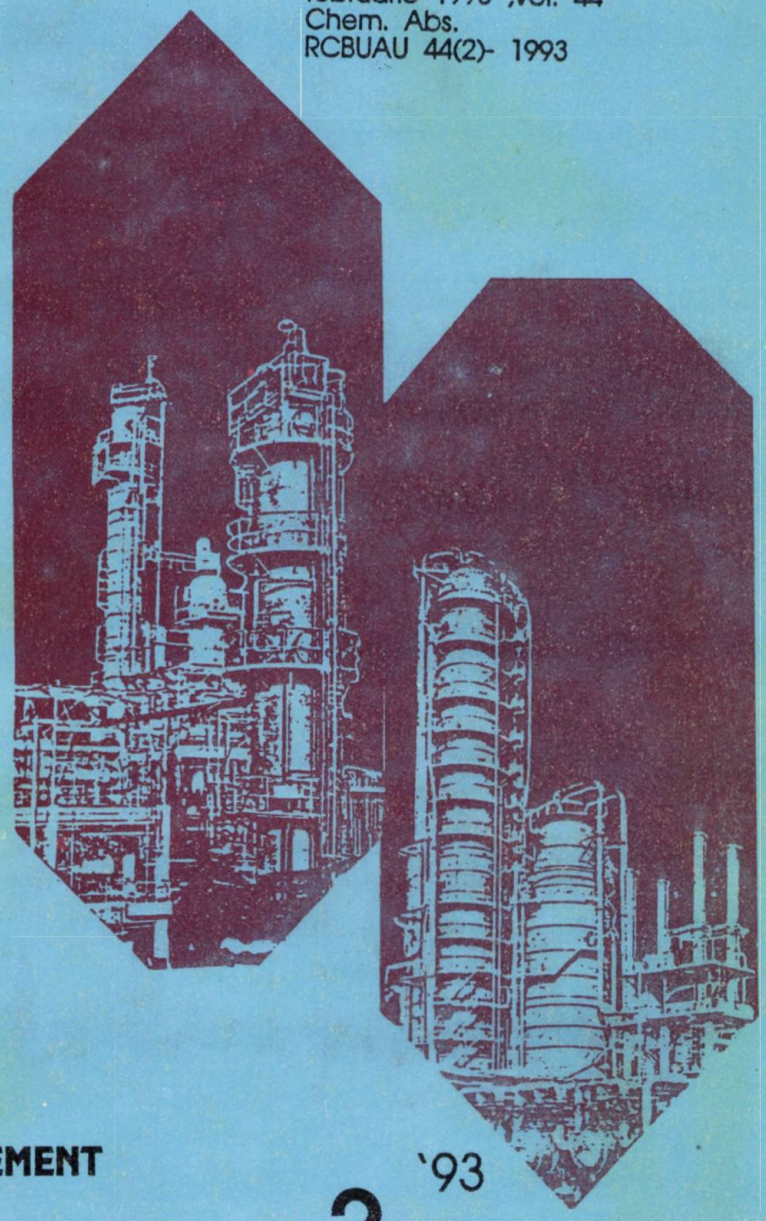
TEL: (01) 613-3810
FAX: (01) 613-8112
FAX: (01) 615-2365
TLX: 10 739 A

STR. GENERAL BUDIŞTEANU 11bis
BUCUREŞTI, sector 1

E 1446

CHIMINFORM DATA

februarie 1993 ,vol. 44
Chem. Abs.
RCBUAU 44(2)- 1993



CHIMIE
PETROCHIMIE
INGINERIE CHIMICA
BIOTEHNOLOGIE
UTILAJ CHIMIC
MARCHETING-MANAGEMENT
RECENZII

'93
2

REVISTA DE CHIMIE

FONDATĂ ÎN ANUL 1949

SOCIETATEA COMERCIALA CU CAPITAL PRIVAT
"PIGMENTI" S.A., SOS BORSULUI 35, COD 3700
ORADEA, ROMANIA
J05/1879/14.05.1992
CONT 401460041 BCR-SA
CAP.SOCIAL 2.600.000 LEI
TELEFON: 99/14.47.39, 99/14.01.30
TELEFAX: 99/16.22.24
TELEX: 34377

PRODUCE SI LIVREAZA EN-GROS SI EN-DETAIL, O GAMA LARGA DE PIGMENTI ANORGANICI, STABILIZATORI SI MATERIALE DE UMPLUTURA PENTRU MASE PLASTICE

- cromat de zinc
- galben de crom mijlociu
- oxid verde de crom
- oxid negru de fier
- verde de crom mijlociu
- albastru de fier
- fosfat de zinc
- tetraoxicromat de zinc
- cromat de bariu
- galben de crom auriu stabilizat
- galben 33 orange
- galben Ba Pb
- oxid maroniu de fier
- fosfat de crom
- barita micronizata
- talc micronizat
- carbonat de calciu tratat
- sulfat tribazic de plumb
- stearat bibazic de plumb
- stearat de Ca-Zn
- chit de geam
- lichid antigel
- autovopant

TOTODATA, EXECUTAM PRIN LABORATOR AUTORIZAT, ANALIZE DE:

1. Repartitii granulometrice pentru pulberi in intervalul 0-192 ., folosind granulometrul cu laser model 715, produs de firma CILAS-Franta
2. Grad de alb pentru pulberi, folosind metoda spectrala de determinare a culorilor, in coordonatele sistemului tricromatic RGB

MINISTERUL INDUSTRIEI
Departamentul Industriei Chimice şi Petrochimice

MINISTERUL CERCETĂRII ŞI TEHNOLOGIEI

REVISTA DE CHIMIE

Bucureşti ♦ România

februarie 1993
vol. 44, pag. 97-196
Chem. Abs.:
RCBUAU 44(2)97-196(1993)

COLEGIUL DE REDACŢIE

PETRU FILIP (preşedinte); MIRCEA TURTUREANU (vicepreşedinte)

ALEXANDRU T. BALABAN, FLORIN BADEA, EMIL G. BAIULESCU, GHEORGHE BRANIŞTE, VALENTIN DUMITRU, MIRCEA GHEORGHIU, IONEL HAIDUC, VALERIU V. JINESCU, DUMITRU MARGHITA, ADRIAN MĂGUREANU, MIHAI MĂRCEAN, MIHAI MOŢOIU, MIHAI PARASCHIV, OLIVIU POPA, IOAN PREJMEREANU, RODICA VÎLCU, RADU VLĂDEA, ION ZGÎIA, PAUL GH. ZUGRĂVESCU

NELIA MIHĂILĂ (redactor şef); DOINA BARBOS (redactor de rubrică)

2

A.DIMIAN 101-115 **Simularea procedeelor chimice. Metodologie, exemple**

P.VASILESCU şi R.D. VALTER 116-121 **Proces de extracţie lichid - lichid cu amestecătoare statice**

I.PONORAN, A.PREVENTZAS, V.PĂRĂUŞANU şi P.SÂRBU 122-126 **Oxidarea selectivă a hidrocarburilor C_4 pe sistemul catalitic V_2O_5-P_2O_5**

G.CRISTIAN, E.ŞILCOVAN şi M.STRATONE 127-132 **Comportarea reologică a coloranţilor de dispersie**

I. SEBE şi D.UNGUREANU 133-136 **Sinteza şi aplicarea unor coloranţi azoici de dispersie metalocomplecşi**

N. BONCIOCAT 137-151 **Metodă şi electrod-sumă pentru determinarea concentraţiei totale de ioni liberi din soluţii VI. Expresia generală a tensiunii electrice de difuziune şi particularizarea ei în expresiile principalelor tensiuni electrice de electrod**

S.PETRESCU 152-157 **Concentrarea soluţiilor solide binare cu serie continuă**

E.MOCANU, D.RĂDOI şi L.CSOMONTANYI 158-163 **Studiul determinării fotocolorimetrice a urmelor de fenol în prezenţa hidroperoxizilor de etilbenzen şi izopropilbenzen**

C.MĂRUŢOIU, A.CENAN, R.GRECU şi A.MORARU 164-167 **Caracterizarea pulberii de triacetat de celuloză R, utilizată ca fază staţionară în cromatografia pe strat subţire**

SCURTE COMUNICĂRI

A.LĂZĂRESCU şi I. COSTOV 168-170 **Dozarea unor monoterpenoide aciclice din ape uzate**

Biotehnologie 171 • Conjunctură economică 179 • Documentare 186 • Marketing-Management 176

CONTENTS

A. DIMIAN
Chemical Procedures Simulation. Methodology, Examples. 101

P. VASILESCU , R.D. VALTER
Liquid -Liquid Extraction Process Using Static Mixers. 116

I. PONORAN, A. PREVENTZAS, V.PĂRĂUŞANU, P.SÂRBU
C_4 - Hydrocarbons Selective Oxidation in the V_2O_5 - P_2O_5 Catalytic System 122

C.CRISTIAN, E. ŞILCOVAN, M.STRATONE
Dispersion Dyes Rheological Behaviour. 127

I. SEBE, D. UNGUREANU
Synthesis and Application of Some Metalocomplex Dispersion Azo Dyes. 133

N.BONCIOCAT
Method and Electrode - Sum to the Determine the Total Free Ions Concentration in the Solution. VI. General Expression of the Diffusion Electric Tension and its Particularization in the Main Electrode Electric Tensions Expressions. 137

S. PETRESCU
Concentration of Binary Solid Solutions Having Continuos Series. 152

E.MOCANU, D.RĂDOI, L.CSOMONTANYI
Study of the Phenol - Traces Photocolorimetric Determination in the Presence of Ethylbenzene and Isopropylbenzene Hydroperoxides. 158

C.MĂRUŢOIU, A. CENAN, R.GRECU, A. MORARU
Characterization of the R-Cellulose Triacetate Powder Used as a Stationary Phase in the Thin Layer Chromatography. 164

SHORT COMMUNICATIONS

A.LĂZĂRESCU, I.COSTOV
Dosage of Some Acyclic Monoterpenoides in the Waste waters. 168

The persons interested in getting in touch with the authors are invited to address to :
Revista de Chimie, R-77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr.139, C.P. 12-202, România

SOMMAIRE

A. DIMIAN
Simulation des procédés chimiques. Méthodologie,exemples 101

P.VASILESCU, R.D. VALTER
Processus d'extraction liquide - liquide à mélangeuses statiques 116

I.PONORAN, A. PREVENTZAS, V.PĂRĂUŞANU, P.SÂRBU
Oxydation sélective des hydrocarbures C_4 sur le système catalytique V_2O_5 - P_2O_5 122

G.CRISTIAN, E.ŞILCOVAN, M.STRATONE
Comportement rhéologique des colorants de dispersion 127

I.SEBE, D.UNGUREANU
Synthèse et application de quelques colorants azoïques de dispersion métalcomplexes 133

N.BONCIOCAT
Méthode et électrode-somme pour la détermination de la concentration totale d'ions libres des solutions. VI Expression générale de la tension électrique de difusion et sa particularisation dans les expressions des principales tensions électrique d'électrode 137

S.PETRESCU
Concentration des solutions solides binaires à série continue 152

E.MOCANU, D.RĂDOI, L.CSOMONTANYI
Etude de la détermination photocolorimétrique des traces de phénol en présence des hydroperoxydes d'éthylbenzène et isopropylbenzène 158

C.MĂRUŢOIU, A. CENAN, R.GRECU, A.MORARU
Caractérisation de la poudre de triacétate de cellulose R,utilisée comme phase stationnaire dans la chromatographie en couche mince 164

BRÈVES COMMUNICATIONS

A.LĂZĂRESCU, I.COSTOV
Dosage de quelques monoterpénoïdes acycliques des eaux résiduaires 168

Les personnes désirantes se mettre en contact avec les auteurs sont invitées à s'addresser à:
Revista de Chimie, R-77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr.139, C.P. 12-202, România

INHALT

A. DIMIAN
Simulation der chemischen Verfahren. Methodologie,Beispiele 101

P.VASILESCU, R.D. VALTER
Flüssig - flüssig Extraktionsprozess mit statischen Mischern 116

I. PONORAN, A.PREVENTZAS, V.PĂRĂUŞANU , P.SÂRBU
Selektive Oxydation der C_4 Kohlenwasserstoffe auf dem Katalytischen System V_2O_5 - P_2O_5 122

G.CRISTIAN, E.ŞILCOVAN, M.STRATONE
Rheologisches Verhalten der Farbstoffe in Form von Dispersion 127

I.SEBE, D. UNGUREANU
Synthese und Aplikation einiger dispersionsförmiger,metakomplexer Stickstofffarbstoffe 133

N.BONCIOCAT
Methode und Summenelektrode zur Ermittelung der Totalkonzentrazion der freien Ionen in Lösungen. VI. Allgemeiner Ausdruck der elektrischen Diffusionsspannung und Übertragung in Hauptausdrücke der elektrischen Elektrodespannungen 137

S.PETRESCU
Konzentrazion der festen, Binären Lösungen mit kontinuierlicher Serie 152

A.MOCANU, D.RĂDOI, L.CSOMONTANYI
Studium der photokolorimetrischen Ermittelung der Phenolspuren in Anwesenheit der Äthylbenzol-und Isopropylbenzolhydroperoxyde 158

C.MĂRUŢOIU, A.CENAN, R.GRECU, A.MORARU
Charakterisierung des Zellulose R-Triazetatpulvers,welches als Anhaltsphase in der Dünnschichtchromatographie angewandt wird 164

KURZBERICHTE

A.LĂZĂRESCU, I.COSTOV
Dosierung einiger azyklischer Monoterpenoide aus Abwässer 168

Zwecks Kontaktaufnahme mit den Verfassern, wenden Sie sich bitte an :
Revista de Chimie, R-77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr.139, C.P. 12-202, România

СОДЕРЖАНИЕ

А. ДИМИАН
Моделирование химических приёмов. Методика, примеры 101

П. ВАСИЛЕСКУ, Р. Д. ВАЛТЕР
Процесс жидкофазной экстракции с статическими смесителями 116

И. ПОНОРАН, А. ПРЕВЕНЦАС, В. ПЭРЭУШАНУ, П. СЫРБУ
Селективное окисление углеводородов С4 на каталитической системе V_2O_5 - P_2O_5 122

Г.КРИСТИАН, Е. СИЛКОВАН, М. СТРАТОНЕ
Реологическое поведение дисперсных красителей 127

И. СЕБЕ, Д. УНГУРЯНУ
Синтез и применение некоторых металлкомплексных дисперсных азокрасителей 133

Н. БОНЧЁКАТ
Метод и электрод-сумма определения общей концентрации свободныхионов в растворах.VI.Общее выражение электрического напряженияиффузии и своеобразие этого в выражениях основных электрических напряжений 137

С. ПЕТРЕСКУ
Концентрирование твёрдых бинарных растворов с непрерывной серией 152

Е. МОКАНУ, Д. РЭДОЙ, Л. ЧЁМОНТАНИ
Рассмотрение фотоколориметрического определения следов фенола вприсуствии гидроперекисей этилбензола и изопропилбензола 158

К. МЭРУЦОЮ, А. ЧЕНАН, Р. ГРЕКУ, А. МОРАРУ
Представление пороха триацетата целлюлозы Р употребляемый в качестве стационарной фазы в хроматографии на тонкой плёнки 164

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

А. ЛЭЗЭРЕСКУ, И. КОСТОВ
Дозировка некоторых ациклических монотерпеноидов из сточных вод 168

Желающие вступить в переписку с авторами могут обращаться по следующему адресу : Revista de Chimie, R-77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12-202

ALEXANDRU DIMIAN

Simularea procedeelor chimice

Metodologie, exemple

C.Z: 66 . 01

Process simulation is not only a design activity, but more and more a tool for process operability studies. The Personal Computers offer sufficient calculation power for complex apllications.

The paper handle two main applications of the static simulation: systematic analysis (flowsheeting) of a plant and detailed study of a unit operation. In the first case a methodology for plant operability analysis is presented, useful in complete plant material balance or in studying the strategy of the plant separation parts. In the second case the innovative value of the simulation is ilustrated by the study of a high purity distillation column.

Simularea de procedee (flowsheeting) reprezintă unul dintre cele mai puternice instrumente de modernizare industrială. Ea permite micşorarea duratei secvenţei concepţie-proiectare-realizare-producţie, minimizarea investiţiei, a costurilor de producţie şi utilizarea optimală a energiei. Simularea este esenţială pentru concepţia unor instalaţii sigure şi nepoluante.

Evaluări economice în materie de inginerie [12]arată că partea de concepţie (basic design), care reprezintă numai 1-2% din costul total al unei realizări, este responsabilă pentru 90% din restul cheltuielilor. Informatizarea acestei activităţi, prin introducerea masivă a simulării, are deci consecinţe economice esenţiale pentru competivitatea unei tehnologii.

Ingineria chimică este prin esenţa ei o meserie pluridisciplinară, păstrînd totodată caracteristicile unor principii de bază bine definite (paradigme). Iată de ce alături de simulatoare specifice, găsim produse din alte domenii tehnice, direct aplicabile sau cu adaptări. Din acest punct de vedere o clasificare a principalelor domenii ale simulării de procedee poate fi făcută astfel:

1. Ingineria proceselor (Process Engineering):
   - simulare statică;
   - simulare dinamică;
   - calcul numeric în mecanica fluidelor (Computed Fluid Mechanics);
   - controlul proceselor (Process Control);
2. Inginerie integrată (Computed Aided Engineerig)
   - baze de date pentru inginerie;
3. Producţie asistată de calculator;
   - sisteme expert şi inteligenţa artificială;
   - gestiunea şi planificarea producţiei;
   - conducerea şi optimizarea în timp real (Computed Integrated Manufacturing)

Intr-un sens restrîns simularea este limitată la aspectul static, însă sistematic. Ea tinde să se generalizeze ca o activitate curentă la nivelul profesiunii, datorită disponibilităţii de simulatoare profesionale pe un material accesibil, micro-ordinatoarele PC386/486.

Din punctul de vedere al unui inginer confruntat cu o problemă practică, simularea poate interveni la nivelul funcţionării unei instalaţii (sistem) sau al studiului detaliat al unei operaţii. Sarcina de rezolvat poate fi de tip concepţie / proiectare sau de tip operare. Această ultimă precizare defineşte poziţia unui produs de simulare în contextul industrial: cercetare/proiectare sau producţie.

Dr.ing.ALEXANDRU DIMIAN - Informatique Petroliere Scientifique , Paris. Franţa

Materialul prezentat în această lucrare abordează numai simularea statică. El se bazează pe experienţa autorului în simularea proceselor chimice industriale din ultimii 10 ani, atît în exploatarea produselor-program comerciale, cît şi în conceperea lor[1-4].

Cui se adersează simularea de procedee?

Simularea de procedee poate interveni la trei nivele:
1. Concepţie: birou de inginerie, birou de consulting şi servicii informatice;
2. Cercetare şi asistenţă tehnică: centru de cercetare de firmă sau de grup industrial;
3. Producţie: uzină sau combinat.

In mod tradiţional, simularea de procedee este legată de activitatea de proiectare. Pînă de curînd se considera că numai o nouă tehnologie reprezintă o activitate susceptibilă de a face apel, în mod necesar, la tehnici de calcul sofisticate, deci la un simulator. Acest raţionament s-a lovit însă de două dificultăţi:
1) lipsa unor investiţii masive în ultima decadă (după 1980), cînd simularea devenise matură din punct de vedere tehnologic;
2) găsirea de date termodinamice suficiente pentru a avansa soluţii tehnice indite, dar fiabile.
Cea mai mare parte din complexele chimice actuale din ţările industrializate au fost concepute în anii '60-'75. Concepţia lor comportă mari aproximări în calcul. Necesitatea reducerii drastice a consumurilor energetice şi ameliorarea continuă a tehnologiilor au impulsionat studiile de revamping şi deci utilizarea simulării. In cadrul birourilor de inginerie ea este încă în mare măsură redusă la studiul atelierelor izolate, neglijîndu-se aspectul sistemic.

Centrele de cercetare reprezintă o categorie importantă, dar relativ recentă, de utilizatori în simulare de procedee. Ele pot acţiona atît în faza de concepţie, cît şi în cea de suport tehnic al uzinelor. Acest dublu rol a fost evident în epoca informaticii centralizate (reţele naţionale şi internaţionale). Epoca aceasta este astăzi depăşită, microinformatica şi artileria ei grea, staţiile de lucru, schimbînd în mod radical situaţia.

Uzinele au adus categoria cea mai recentă de utilizatori. Intr-adevăr aceştia pot dispune "în local" de o putere de calcul autonomă echivalentă unui centru informatic de la începutul anilor '80. In plus ei beneficiază de o cunoaştere detaliată a problemelor de tehnologie şi chiar de posibilităţi de analize fizico-chimice. Cuplarea unui simulator cu măsurători industriale poate conduce la o apropiere fenomenologică mult mai veridică decît o extrapolare sofisticată sprijinită pe un număr limitat sau "zero" de date experimentale. Serviciile tehnice ale uzinelor devin astfel adevărate microcentre de cercetare tehnologică.

Datorită microinformaticii asistăm prin urmare atît la un fenomen de generalizare a utilizării simulatoarelor, în proiectrare, în cercetare şi în producţie, cît şi la o descentralizare avansată a mijloacelor de calcul şi a produselor informatice.

Factorii determinanţi, care permit abordarea problemelor în acest nou context sînt:
1) formaţia tehnică şi ştiinţifică a utilizatorului;
2) capacitatea de circulaţie a informaţiei şi de adaptare rapidă a organizaţiei în care acesta este integrat.

Astfel simularea de procedee reprezintă probabil cel mai puternic instrument atît în cercetare şi concepţie de uzine noi, dar mai ales în restructurarea tehnică şi rentabilizarea vechilor instalaţii. Rolul său stimulator în procesul intelectual de cunoaştere şi inovaţie este determinant.

Material informatic şi produse de simulare

Capacităţile moderne de simulare de procedee sînt ilustrate în cele ce urmează la nivelul celor două elemente constitutive, material informatic (hardware) şi produs informatic (software). Revoluţia actuală în informatică determină o evoluţie rapidă a conţinutului şi a modului de lucru al simulatoarelor[5].

La ora actuală simularea în ingineria chimică este interesată de două tipuri de material:
- micro-ordinatoare PC386/PC486 funcţionînd sub MS-DOS/Windows 3;
- staţii de lucru UNIX

In tabelul 1 se prezintă o comparaţie între cele două tipuri de material. Se constată că:
1. Microordinatoarele ştiinţifice PC se situează la limita inferioară a staţiilor de lucru, dar se păstrează avantajul preţului, simplităţii în exploatare şi a versatilităţii. Contextul grafic Windows 3 şi cuplarea cu programe standard (EXCEL, Lotus, Word etc) permit obţinerea unui grad înalt de convivialitate şi de calitate a tratării rezultatelor. Acest material convine în mod perfect simulării statice generalizate.

Tabelul 1

PERFORMANŢE ALE CALCULATOARELOR ŞTIINŢIFICE INDIVIDUALE

	PC 386/33 MHz	staţie de lucru (WKS)
1. Sisteme de operare	DOS 5.x, Windows 3.x (UNIX pentru PC)	UNIX (fereastra DOS)
2. Processor	Intel 33 MHz	Motorola 68xxx,
3. Viteza MIPS	10 Mips	17-60 MIPS
4. Disc, Mo	10-200	200-600 si+
5. Ecran	VGA, SVGA	1024/1024, 256 culori
6. Processor grafic		
7. Software	Windows 3, Excel,...	X-Windows
	Pascal, Basic, C,...	Fortran, C, C++
	D-Base	Oracle, Ingress, OODb
	Mathlib,...	ACSL, IMSL
8. Reţea	PC compatibile	WKS şi PC diferite
9. Preţ	≈ 4000 $	> 12 000 $

Tabelul 2

TIMP DE CALCUL IN SIMULARE: DESIGN II/ CHEMSHARE - PC 386/33 MHz

1. Depropanizator: 148 talere, calcul riguros, termo Peng-Robinson	5s
2. Distilare, striping, absorbţie în general (10 comp, 40 talere)	5-20 s
3. Condensator bifazic, calcul riguros	1min
4. Coloane de distilare azeotropică interconectate MeOH-EtOH-H_2O	5 min
5. Instalaţie absorbţie CO_2 în MEA/DEA	4min
6. Rafinărie (pre-flash, dist. atm., dist. vid)	6 min

2. Staţiile de lucru UNIX păstrează avantajul puterii de calcul, al confortului grafic şi al sistemului de exploatare mult mai performant.Aplicaţiile pot fi mult mai sofisticate şi mai puternice, dar ele vor costa sensibil mai mult. Este cazul sistemelor de inginerie integrată (baze de date orientate obiect, cu funcţionare în reţea), a simulatoarelor dinamice, a sistemelor de antrenare a operatorilor chimişti, a produselor de mecanica fluidelor etc.

Se poate spune că în ceea ce priveşte simularea statică timpul de calcul al operaţiilor unitare este suficient de scurt pentru microordinatoarele PC386 banalizate, pentru a nu penaliza utilizatorul.Valorile indicate în tabelul 2 dau o idee asupra ordinului de mărime al timpului de calcul.Aceste valori pot fi încă micşorate de două ori dacă, se face apel la un microordinator PC486/33MHz.

Evident că această constatare constituie numai o premiză, dar nu şi o garanţie a calităţii rezultatului simulării. Mai mult decît oricînd trebuie insistat asupra necesităţii pregătirii termodinamice a simulării propriu -zise şi a comparării permanente cu realitatea. Eliberat de obsesia obţinerii unui "rezultat numeric,"inginerul chimist se poate concentra asupra problemelor de concepţie şi de fezabilitate industrială. In locul unui singur rezultat, el poate explora un număr cosiderabil de variante, pentru a înţelege mai bine ceea ce face şi pentru a găsi în final varianta optimă.

Simulare sistemică (flowsheeting)

Conţinut

Această activitate este caracteristică instalaţiilor complexe, cu bucle interdependente de recirculare. Conţinutul ei depinde de poziţia utilizatorului final în cadrul procesului industrial.

Astfel în faza de concepţie (design) obiectivele sînt:

- efectuarea de bilanţuri complete de materiale şi de energie;
- studiul flexibilităţii şi robusteţii procedeului în raport cu materia primă, în special al sistemului de separare a produselor secundare şi a impurităţilor;
- dimensionarea tehnologică a principalelor utilaje;

- determinarea consumurilor specifice şi estimarea investiţiei;
- studii de economie şi de energie, eventual prin aplicarea principiului de "pinch point technology".

In faza de operare industrială se au în vedere:
- determinarea efectului randamentelor şi selectivităţilor în etapele de reacţie asupra comportării sistemului de separare;
- urmărirea performanţelor unor utilaje cheie (schimbătoare de căldură, coloane etc);
- formarea, acumularea şi eliminarea impurităţilor
- optimizarea parametrilor utilajului în vederea maximizării beneficiului.

Metodologie de flowsheeting [2]

Simularea unei instalaţii industriale complexe necesită următoarele acţiuni:

1. Formul area sch emei PFD şi crearea fi şierului de intrare

Această acţiune constă în transpunerea schemei tehnologice în schemă de simulare. Ea se poate realiza prin:
a) fişier de cuvinte cheie în format liber şi în cod ASCII;
b) în mod grafic interactiv

Sistemele grafice interactive permit în principiu, definirea rapidă a problemei, fără cunoaşterea în detaliu a modului de codaj al informaţiei. Modul de lucru grafic trebuie să fie în măsura posibilului "standard". Este cazul produselor WINDOWS, care sînt supuse normelor grafice MICROSOFT (Design II/Windows) şi produselor Unix supuse normelor X-Windows/Motif (Aspen-Model Manager, ChemShare-DesignMaster).

2. Formularea specificaţiilor tehnologice

Specificaţiile tehnologice reprezintă legături între valori impuse unui flux de materiale (debite, compoziţii, temperaturi, pH,..) şi parametrii variabili ai unei operaţii unitare. Astfel, cantitatea de soluţie introdusă într-un reactor trebuie să neutralizeze un acid în limite impuse de pH, în condiţiile în care debitul de neutralizat variază în funcţie de circulaţia generală a procedeului. Convergenţa parametrilor pe specificaţii se realizează cu ajutorul funcţiilor de control integrate sau explicite (controlori). Specificaţiile tehnologice permit o adaptare fină a simulării la diferite condiţii de funcţionare.

3. Alegerea fluxurilor "tăiate" şi a secvenţelor de calcul.

Simulatoarele generalizate funcţionează în mod modular - secvenţial. Unităţile operatoare sînt grupate şi calculate într-o ordine prestabilită (secvenţa). Acestea pot constitui structuri mai complexe. Tratarea lor conform principiului programării structurate rămîne şi aici valabilă. Fluxurile" tăiate"(tear streams) reprezintă curenţii de iniţializare şi de legătură între diferitele structuri.

Calculul de simulare decurge printr-un procedeu iterativ, criteriul de convergenţă fiind exprimat printr-o limită de eroare privind fluxurile tăiate şi specificaţiile. Din punct de vedere matematic rezolvarea problemei de convergenţă implică tratarea sistemelor neliniare prin tehnici specifice, din care se menţionează Wegstein (pentru fluxuri) şi Broyden (pentru fluxuri şi specificaţii).

4. Bilanţul de materiale şi ajustarea parametrilor operaţiilor unitare

Rolul bilanţului de materiale este deci de a oferi o imagine instantanee, obiectivă şi realistă a circulaţiei fluxurilor. Intr-o primă etapă simularea bilanţului de materiale face apel la descrierea cea mai simplă posibilă a operaţiilor unitare"cutia neagră" (black box). Astfel, funcţionarea coloanelor de distilare poate fi descrisă cu ajutorul "coeficienţilor de separare" (split). In a adoua etapă acestea vor fi înlocuite cu unităţi reale, în măsura în care simularea acestora este suficient de fiabilă.

Problema este mult mai complexă în cazul reactoarelor. O simplă distribuţie a compoziţiei produsului de reacţie este complet inadecvată în cazul în care reactorul este la originea fluctuaţiilor anumitor componenţi, deoarece aceasta duce la "blocarea" bilanţului. Rămîn de găsit relaţii mai subtile între conversie, selectivitate şi debitele relative ale componenţilor implicaţi în reacţii. O simplă descriere a stoichiometriei de reacţie este preferabilă unui calcul cinetic complicat şi inutil. Reactoarele chimice se studiază în afara unui simulator de flowsheeting!

5. Identificarea parametrilor modelelor termodinamice

In faza inițială a studiului aspectul termodinamic poate fi limitat la strictul necesar.Pentru anumite operații simple de echilibru (flash) corectitudinea modelul termodinamic poate fi apreciată pe baza analizelor fluxurilor de intrare/ieșire. In general se recomandă ca studiul termodinamic să preceadă studiul de flowsheeting, deoarece în acest fel va fi mai clar ce date industriale sînt necesare pentru identificarea parametrilor modelelor. Pe de altă parte simularea va pune în evidență importanța relativă a cunoașterii tuturor interacțiunilor posibile. Studiul termodinamic și simularea vor fi apoi sincronizate.

Cuplarea programului de analiză și identificare termodinamică cu simulatorul este esențială pentru fiabilitatea unei simulări. Utilizatorul trebuie să aibă controlul direct asupra parametrilor, prin posibilitatea de identificare nemijlocită a acestora, plecînd de la date primare.

6. Bilanțul termic

Bilanțul termic reprezintă un obiectiv important, dar mai greu de stăpînit din punctul de vedere al preciziei. Este util de amintit că metodele termice standard sînt bazate pe utilizarea ecuațiilor de stare (Soave-Redlich-Kwong, Peng-Robinson). Ele produc în general aproximații rezonabile, dar nu pot acoperi toate cazurile. Precizia lor trebuie examinată cu atenție în cazul cuplării termice a utilajelor.

Bilanțul termic pune în evidență posibilitățile de cuplare termică internă ale procedeului, alcătuind o listă a fluxurilor calde și reci. Se pot astfel trasa "curbele compuse" (composite curves) ale diagramei entalpie - temperatură, prima etapă în cadrul aplicării procedurii de "pich-point technology". Această metodă pune în evidență atît combinațiile raționale posibile între fluxurile procesului, cît și consumurile "dublu inutile" de agenți termici.

7. Consumuri specifice de materiale și de utilități

In mod sintetic bilanțul global de materiale și termic este ilustrat de indicatori tehnico-economici: consumuri specifice, producție de impurități, costuri energetice. Rolul acestora în conducerea instalației depășește însă cadrul contabil. Astfel poate fi evidențiat în mod obiectiv rolul fiecărei operații sau al fiecărui utilaj în valoarea economică a acestor indicatori și pot fi planificate intervențiile tehnice: schimbarea unui catalizator, repararea unui schimbător etc.

8. Studiile de sensibilitate

Odată calculat, bilanțul global poate servi pentru determinarea sensibilității procedeului la variațiile în calitatea materiilor prime, a supleței în funcționare și a limitelor de capacitate. Acest studiu permite totodată înțelegerea dificultăților de operare a instalației, inexplicabile sau prost diagnosticate prin intervenția sistemului de reglare. O mare parte din problemele de conducere ale unei instalații provin din nestăpînirea bilanțului de materiale și a interacțiunilor dintre diferitele bucle de recirculare!

9. Studiul formării, acumulării și eliminării impurităților

Tratarea impurităților reprezintă o problemă industrială majoră. Acestea afectează atît randamentele, dar mai ales performanțele utilajelor, putînd conduce la scoaterea lor din funcțiune. Eliminarea impurităților crează în general probleme dure pentru mediul înconjurător. Prețul lor fiind zero sau negativ, există tentația de a le dispersa oriunde.

Aceste studii necesită o simulare de tip sistemic (flowsheeting). Ele pot demara cu unități simple: reactoare stoichiometrice, flash, separări generice. Utilizatorul va avea surpriza de a descoperi "legături logice" și eventual un punct de vedere nou despre procedeu. Dar studiile de flowsheeting capătă o valoare mult mai ridicată atunci cînd locul unităților de tip "black box" este luat de unități simulate prin metode riguroase.Un studiu de sensibilitate sistematic, local și global, permite o înțelegere avansată a problemelor tehnice cu care este confruntată operarea instalației.

Rezolvarea problemelor de flowsheeting ridică de multe ori probleme de convergență, consumatoare de timp. Experiența noastră practică cu aceste probleme pe diverse simulatoare profesionale (Process, Aspen, Design II), ne permite să afirmăm că, în general, problemele de convergență numerică traduc adevăratele probleme de funcționare.

10. Tehnici de flowsheeting

Problemele evocate anterior reclamă tehnici de flowsheeting adecvate. Simulatoarele cele mai moderne

(Aspen, Design II, Pro II) prezintă elemente de înaltă tehnologie care le permite abordarea de instalaţii comportînd zeci de utilaje. Iată cîteva soluţii de probleme practice aduse de diferiţi furnizori:
1) Identificarea automată a fluxurilor tăiate şi a secvenţelor (Design II, Aspen, Pro II)
2) Decuparea schemei pe ateliere şi scrierea automată a curenţilor tăiaţi în fişiere disc.
Modificările se pot propaga în mod automat în celelalte ateliere (Design II)
3) Proceduri algoritmice puternice de tratare simultană a problemelor de convergenţă pe fluxuri şi pe specificaţii (Aspen)
4) Structurarea informaţiei în tipuri intensive şi extensive (Belsim)
5) Manipularea informaţiei prin programarea în FORTRAN (Design II, Aspen)

Aplicaţii ale metodei sistemice

Cîteva aplicaţii tipice ale metodei sistemice de simulare sînt prezentate în continuare.

Bilanţuri de materiale şi de energie ale instalaţiilor complexe

Această activitate constă în simularea completă a uzinei şi analiza datelor industriale obţinute prin măsurători în regim cvasistaţionar (test-run). Ea este preliminară oricărei activităţi de investiţie majoră, modificare de tehnologie sau export de licenţă.

Printre obiectivele de bază ale acestei acţiuni se pot cita:
- gestiunea în detaliu a circulaţiei materialelor şi a energiei, în toate atelierele de producţie ale uzinei şi în toate aparatele din secţiile de fabricaţie;
- determinarea performanţelor pricipalelor utilaje: coloane de distilare (factori de separare), reactoare (conversii, selectivităţi) etc;
- determinarea formării, acumulării şi eliminării impurităţilor prin purje fizice sau tratamente chimice.

In afara realizării obiectivelor evocate, rezultatele sînt în general mai bogate, căci ele contribuie la înţelegerea funcţionării instalaţiei. Se pot menţiona:
- actualizarea documentaţiei tehnice a procedeului, cu debite, compoziţii şi proprietăţi fizice necesare calculelor de inginerie;
- ameliorarea controlului analitic al producţiei (metodă, frecvenţă, precizie);
- ameliorarea operabilităţii instalaţiei (automatizare, securitate, depoluare) şi a procedurilor de întreţinere a utilajului;
- justificarea şi evaluarea investiţiilor necesare ameliorării producţiei.

In condiţii industriale această activitate necesită o bună organizare şi coordonare a diferitelor componente. Totodată ea poate pune probleme dificile din punct de vedere algoritmic, atunci cînd se abordează instalaţii complexe, cu bucle de recirculare interconectate. Prezenţa unui specialist în simulare poate fi oportună.

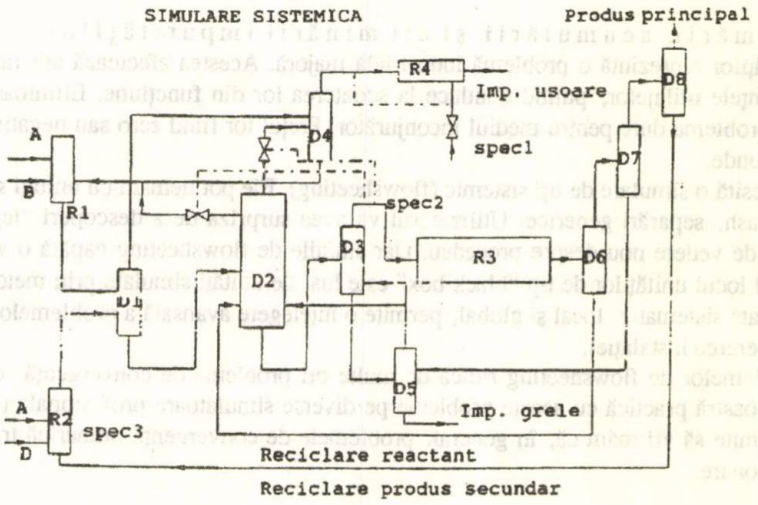


Fig. 1 Simularea sistemică a unei instalţii complexe

In figura 1 este prezentată schema de principiu a unei instalaţii industriale complexe, cu mai multe bucle de recirculare interdependente. In afara respectării specificaţiilor utilajelor şi a indicatorilor de productivitate, o problemă particulară o pune eliminarea impurităţilor clasificate în "uşoare" şi "grele". O parte din impurităţile uşoare pot polimeriza, creind astfel pericolul de blocare a coloanelor de distilare, un pericol analog existînd din partea impurităţilor grele.Pe de altă parte anumite produse secundare joacă un rol de catalizator în faza de reacţie. Concentraţia lor trebuie menţinută la un nivel constant; eliminarea excesului odată cu celelalte impurităţi, trebuie controlată în mod riguros. Alte constrîngeri sînt legate de capacitatea utilajelor(coloane, schimbătoare, reactoare).

Respectarea simultană a specificaţiilor şi a tuturor acestor constrîngeri se dovedeşte o sarcină dificilă pentru conducerea instalaţiei. Simularea pune în evidenţă aceeaşi dificultate de convergenţă. O tratare pur matematică a problemei de flowsheeting nu duce la nici un rezultat. Examinarea însă a cauzelor fizice permite obţinerea unei soluţii convergente. Simptomele în operarea instalaţiei îşi găsesc explicaţii logice, sînt identificate utilajele cheie şi precizate limitele de eficacitate a sistemului de separare. Astfel analiza poate duce la reformularea procedeului şi poate astfel pregăti calea unei investiţii judicioase. Simularea sistematică a întregii instalaţii şi confruntarea ei periodică cu realitatea, ocazionată de campaniile de test-run permite construirea treptată a unui instrument eficace de conducere tehnică.

Studii de fezabilitate

Studiile de fezabilitate constituie o importantă categorie de aplicaţii ale simulării de procedee. Chiar dacă analiza nu-şi propune să meargă în detaliu, ca în cazul precedent, este necesar de a evalua în mod corect dificultăţile procedeului. Simularea poate ajuta considerabil în găsirea unei soluţii fezabile şi robuste, cu condiţia stăpînirii termodinamicii şi a fiabilităţii simulatorului.

In general studiile de fezabilitate sînt confruntate cu lipsa de date termodinamice şi de proces. Uneori trebuie făcut apel la metode de estimare a proprietăţilor, în cazul substanţelor nerepertoriate sau insuficient cunoscute în literatură. Consultarea bazelor de date oferă o alternativă modernă, dar ea este în general costisitoare. Studiile de sensibilitate pot orienta utilizatorul în optimizarea efortului de cercetare bibliografică.

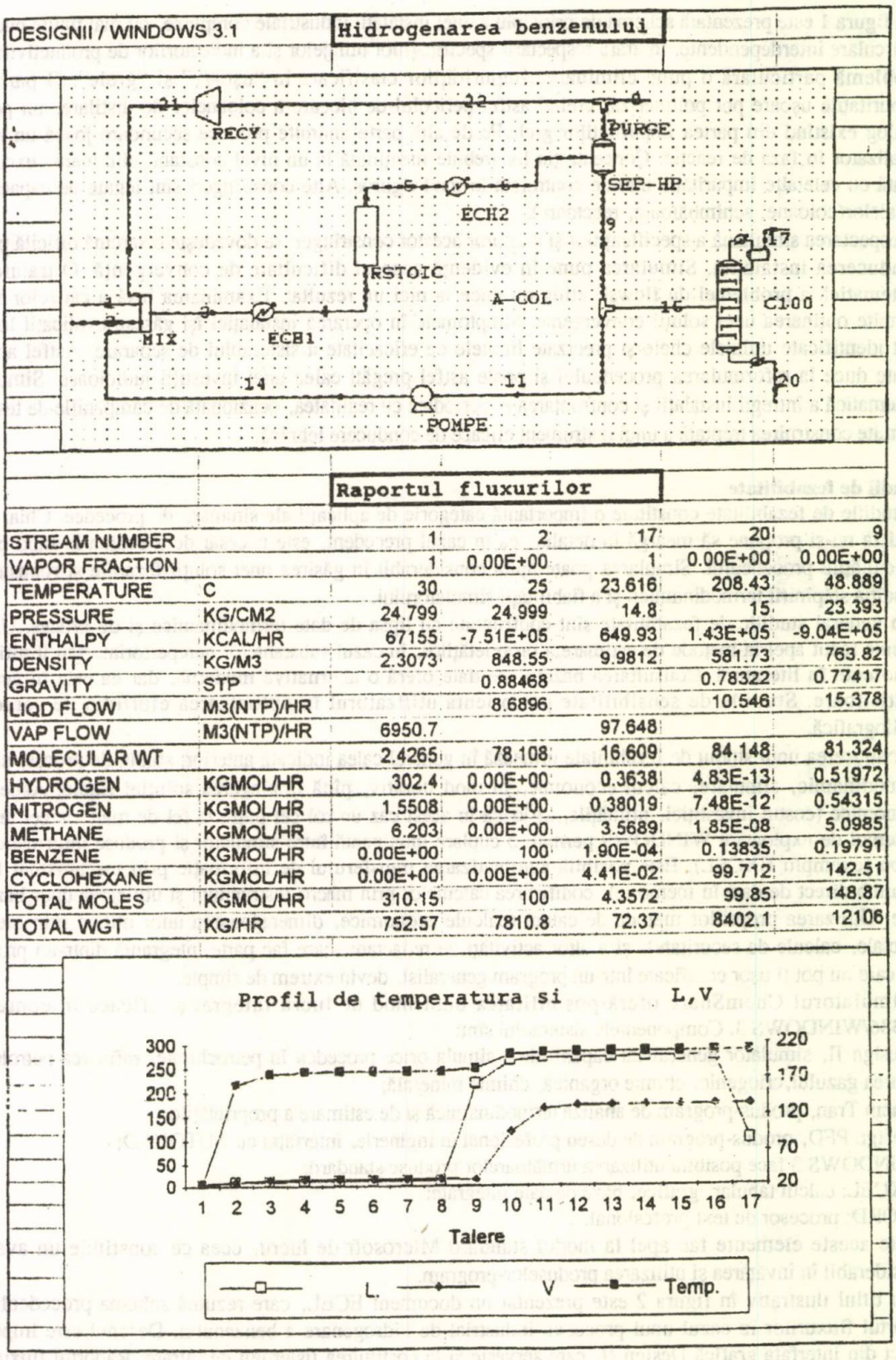
Conducerea unui studiu de fezabilitate urmează în general calea indicată anterior: studiu de proces, studiu termodinamic, simulare, calcul economic, în mod iterativ, pînă la alegerea soluţiei finale. Aspectele economice (costul investiţiei, utilităţile,...) joacă în acest caz un rol cel puţin la fel de mare ca cel tehnic. Sistemul de exploatare WINDOWS permite o cuplare inteligentă între simulator şi produse informatice de birou (exemplu EXCEL). Este posibilă automatizarea transferului de informaţie prin mecanismul DDE (schimb direct de date în memorie), codificarea calculelor prin macro-instrucţiuni şi utilizarea unor baze de date. Utilizarea propriilor metode de calcul (calcule economice, dimensionarea unor utilaje prin metode speciale, calcule de securitate), şi a altor activităţi de redactare, care fac parte integrantă dintr-un proiect, dar care nu pot fi uşor codificate într-un program generalist, devin extrem de simple.

Simulatorul ChemShare oferă posibilitatea unui mod de lucru integrat şi eficace în contextul PC386/WINDOWS 3. Componentele sistemului sînt:

- Design II, simulator generalizat capabil de a simula orice procedeu în petrochimie, rafinarea petrolului, tratarea gazului, criogenie, chimie organică, chimie minerală;
- Chem Tran, produs-program de analiză termodinamică şi de estimare a proprietăţilor;
- Design PFD, produs-program de desen profesional în inginerie, interfaţat cu AUTOCAD;
- WINDOWS 3 face posibilă utilizarea următoarelor produse standard:
- EXCEL: calcul tabular, grafice, bază de date integrate;
- WORD: procesor de text profesional.

Toate aceste elemente fac apel la modul standard Microsoft de lucru, ceea ce constituie un avantaj considerabil în învăţarea şi utilizarea produselor-program.

Cu titlul ilustrativ în figura 2 este prezentat un document ECEL, care rezumă schema procedeului şi raportul fluxurilor în cazul unui procedeu industrial de hidrogenare a benzenului. Desenul este importat direct din interfaţa grafică Design II, care serveşte şi la costituirea fişierului de intrare. Raportul fluxurilor este importat prin intermediul unui fişier de tip *.CVS, produs la cerere de simulator. Orice altă informaţie se poate copia şi transfera prin mecanismul copiere/lipire (clipboard), dacă transferul lor nu a fost deja programat în modul DDE.



STREAM NUMBER		1	2	17	20	9
VAPOR FRACTION		1	0.00E+00	1	0.00E+00	0.00E+00
TEMPERATURE	C	30	25	23.616	208.43	48.889
PRESSURE	KG/CM2	24.799	24.999	14.8	15	23.393
ENTHALPY	KCAL/HR	67155	-7.51E+05	649.93	1.43E+05	-9.04E+05
DENSITY	KG/M3	2.3073	848.55	9.9812	581.73	763.82
GRAVITY	STP		0.88468		0.78322	0.77417
LIQD FLOW	M3(NTP)/HR		8.6896		10.546	15.378
VAP FLOW	M3(NTP)/HR	6950.7		97.648		
MOLECULAR WT		2.4265	78.108	16.609	84.148	81.324
HYDROGEN	KGMOL/HR	302.4	0.00E+00	0.3638	4.83E-13	0.51972
NITROGEN	KGMOL/HR	1.5508	0.00E+00	0.38019	7.48E-12	0.54315
METHANE	KGMOL/HR	6.203	0.00E+00	3.5689	1.85E-08	5.0985
BENZENE	KGMOL/HR	0.00E+00	100	1.90E-04	0.13835	0.19791
CYCLOHEXANE	KGMOL/HR	0.00E+00	0.00E+00	4.41E-02	99.712	142.51
TOTAL MOLES	KGMOL/HR	310.15	100	4.3572	99.85	148.87
TOTAL WGT	KG/HR	752.57	7810.8	72.37	8402.1	12106

Fig. 2 Ilustrarea posibilităţilor sistemului Design II/ChemShare în contextul WINDOWS 3

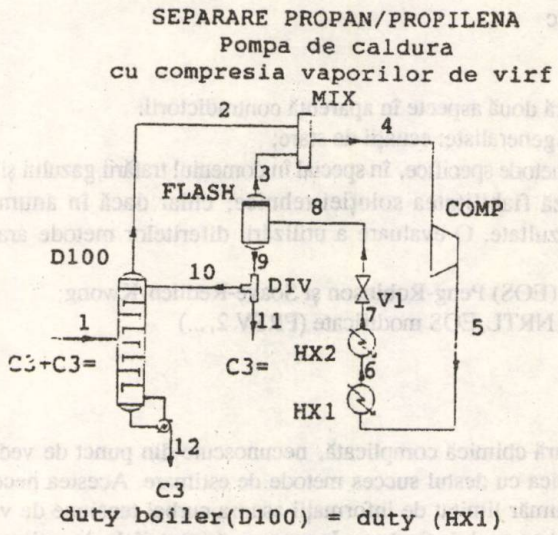


Fig. 3 Economie de energie prin termocompresie

Ameliorarea energetică a unui procedeu

Simularea sistemică oferă posibilitatea rezolvării elegante a unor probleme de cuplaj energetic în cadrul unui procedeu. Este însă necesar ca simulatorul să dispună de capacităţi de transfer al informaţiei, cum ar fi spre exemplu sarcini termice (duty), putere de comprimare, fluxuri de masă etc. Programarea în FORTRAN este de asemenea extrem de utilă, mai ales dacă se urmăreşte formularea unei funcţii de optimizare.

Pentru ilustrare se prezintă termocompresia vaporilor unei coloane de depropanizare şi reutilizarea lor ca agent de încălzire a blazului aceleiaşi coloane. In figura 3 se prezintă schema tehnologică, aşa cum este formulată pentru simularea cu produsul-program Design II. Fierbătorul coloanei D100 este în fapt schimbătorul HX1, care joacă rolul unui condensator. Fişierul de intrare conţine o instrucţiune FORTRAN, care pune în egalitate sarcina termică a acestor două utilaje. Fără a intra în detalii se poate afirma că această schemă permite o ameliorare netă a procedeului, dar ea reclamă o optimizare, în funcţie de condiţiile concrete de lucru.

Studiul detaliat al operaţiilor unitare

Simulatoarele generalizate sînt utilizate în mod intensiv pentru studiul unor operaţii unitare sau a unor ateliere izolate dintr-un procedeu mai complex.

Conţinut

Studiile de simulare izolată privesc multiple aspecte technologice, dintre care menţionăm:

- modernizarea (revamping) unui echipament existent;
- studii de sensibilitate şi de supleţe în funcţionare;
- evaluarea schemelor de reglare;
- studiul problemelor de securitate şi de protecţie a mediului.

Metodologie

Expunerea metodologiei este ilustrată în cazul distilării, care rămîne cea mai importantă operaţie unitară simulabilă. In simulatoarele generalizate ea este privită în sens larg, ca operaţie de separare. Astfel sub această denumire se înţelege distilarea bifazică şi trifazică, absorbţie, striping, extracţie L/L. Ea a fost şi rămîne un obiect privilegiat pentru nemeroase cercetări ştiinţifice, obiectivul fiind de a găsi metode cît mai robuste şi fiabile, capabile de a face faţă situaţiilor extrem de diferite şi complexităţii termodinamice a amestecurilor tratate. Un progres remarcabil a fost înregistrat odată cu apariţia metodelor de tip "inside-out", dar cercetările continuă, cele mai recente fiind metodele de homotopie. Această multitudine de cercetări se regăseşte în multitudinea algoritmilor propuşi de diferitele simulatoare. Dacă în cazurile banale rezultatele sînt identice, în cazurile dificile ele pot fi foarte diferite. Aspectele teoretice şi practice ale acestei operaţii sînt tratate în diverse monografii [6, 8].

Studiul termodinamic

a. Alegerea unui model

Evoluţia termodinamicii comportă două aspecte în aparenţă contradictorii:

a) progresul metodelor denumite generaliste: ecuaţii de stare;

b) existenţa unui mare număr de metode specifice, în special în domeniul tratării gazului şi a industriei petroliere.

Metodele specifice garantează fiabilitatea soluţiei tehnice, chiar dacă în anumite situaţii metodele generaliste conduc la acelaşi rezultate. O evaluare a utilizării diferitelor metode arată totuşi următoarele preferinţe:

- petrol şi gaz: ecuaţii de stare (EOS) Peng-Robinson şi Soave-Redlich-Kwong;
- chimie: Wilson, UNIQUAC, NRTL, EOS modificate (PRSV 2, ...)

b.Metode de estimare

Substanţe pure

In cazul substanţelor cu structură chimică complicată, necunoscute din punct de vedere termodinamic sau insuficient cunoscute, se pot aplica cu destul succes metode de estimare. Acestea necesită doar cunoaşterea structurii moleculare şi a unui număr limitat de informaţii asupra curbei tensiune de vapori-temperatură. La limită se utilizează numai punctul normal de fierbere. In mare parte metodele de estimare uzuale sînt descrise în noua ediţie a cunoscutei monografii Reid, Prausnitz, Poling [10].

Amestecuri

Metoda UNIFAC este pînă acum cea mai răspîndită în estimarea coeficienţilor de activitate în echilibrele L/V şi L/L. Ea poate constitui numai un punct de plecare, deoarece fiabilitatea ei este limitată.

c.Identificarea parametrilor modelului

Pentru echilibrul L/V datele necesare sînt de tipul PTXY, PTX sau chiar PX, TX. Datele obţinute pe sisteme binare sînt considerate a fi suficiente pentru a descrieansamblul interacţiunilor. Pentru un amestec de N componente trebuiesc cunoscute teoretic n(n-1)/2 perechi de coeficienţi de interacţiune binară. In realitate sînt suficienţi numai acei care influenţează semnificativ simularea.

Datele de echilibru L/V au fost organizate în baze de date, dintre care se distinge sistemul DECHEMA.

Parametrii astfel determinaţi sînt introduşi în programul de simulare. Se verifică apoi profile de temperatură şi performanţe de separare, de preferinţă în condiţii industriale (în industrie se pot realiza purităţi superioare sistemelor uzuale de distilare de laborator, datorită funcţionării în regim staţionar şi a automatizării).

Deşi parametrii astfel determinaţi pot fi introduşi în mod manual în simulator, este de dorit de a dispune de un transfer automat între programul de identificare şi programul de simulare. Modelul în această privinţă îl constituie ChemTran (ChemShare), care operează prin intermediul unui fişier binar, într-o formă transpareantă pentru utilizator.

Studiul tehnologic

Profilele de temperatură

Profilul de temperatură este esenţial în conducerea unei operaţii de distilare. Nu doar valorile de vîrf şi de blaz sînt importante, dar mai ales temperaturile care variază semnificativ cu specificaţiile coloanei. Acestea sînt denumite "temperaturi sensibile". Astfel conducerea unei operaţii de distilare de înaltă puritate nu se face pe bază de temperaturi de vîrf, insensibilă la variaţii de "ppm" în calitatea produsului de vîrf, ci pe baza unei (unor) valori plasate în zonele de variaţie sensibilă (de preferinţă liniară) cu specificaţia. Din acest punct de vedere studiul de sensibilitate permite determinarea amplasării optime a traductorilor de temperatură.

Eficacitatea coloanei

a) coloane cu talere

In privinţa considerării eficacităţii de separare, practica actuală propune următoarele metode:

1) Determinarea numărului de talere teoretice şi utilizarea eficacităţii globale pentru a face legătura cu numărul de talere reale;

2) Simularea talerelor reale prin introducerea eficacităţii de tip Murphy pentru fiecare taler, sau chiar pe taler şi pe component.

Trebuie subliniat că mulţi practicieni preferă calculul exclusiv în talere teoretice, pentru a nu perturba analiza prin introducerea unui parametru suplimentar dificil. Legătura cu numărul de talere reale se face prin intermediul eficacităţii globale, pe întreaga coloană, sau pe secţiuni.

Eficacitatea globală se determină prin comparaţia datelor obţinute într-un test-run pe o coloană industrială cu o simulare pe ordinator. Se încearcă cea mai bună termodinamică, care reproduce funcţionarea coloanei. Se optimizează poziţia alimentării şi se reduce numărul de talere teoretice la minimum necesar în cele două secţiuni. Se obţin astfel eficacităţile globale în secţiunile de rectificare şi de epuizare. Procedura comportă un număr de încercări succesive[6].

Utilizarea eficacităţii Murphy poate pune în schimb probleme de fond. Intr-adevăr, în cazul amestecurilor multicomponente nu există o legătură simplă între eficacitatea Murphy şi cea globală. Totuşi ea este propusă în majoritatea simulatoarelor, fiind uşor de introdus în algoritmul de calcul. Dacă termodinamica este bine stăpînită şi cu rezerva de mai sus, eficacitatea Murphy poate fi folosită pentru urmărirea performanţelor talerelor în timp. In nici un caz ea nu are o valoare predictivă.

b) Coloane cu umplutură

In ultimul timp a crescut interesul pentru coloanele cu umplutură, ele înlocuind cu succes anumite coloane cu talere, mai ales în petrochimie [7] . In practica industrială calculul lor se bazează pe determinarea corectă a numărului de talere teoretice (NTU), a raportului L/V şi a proprietăţilor fizice ale fazelor. Determinarea condiţiilor hidrodinamice (punct de înnecare, pierdere de presiune, hold-up) şi a înălţimii echivalente HTU, reprezintă probleme delicate în cazul umpluturilor moderne dezordonate (exemplu IMTP/Norton) sau ordonate, datele fabricanţilor fiind considerate a fi cele mai fiabile. Aceştia pun la dispoziţia utilizatorilor programe specifice de calcul, cunoscute fiind prin simularea raportului L/V şi proprietăţile fizice ale fazelor. De altfel asigurarea unei distribuţii uniforme a fazelor este considerată mai importantă decît determinarea exactă a HTU, care altfel nu prea are sens. Aceste aspecte practice sînt dezvoltate în lucrări specializate [6-8]

Poate fi semnalată de asemenea procedura de calcul "calcul cinetic al transferului de masă" propusă în simulatorul Aspen şi în programul Gas-Plant (ChemShare). Este astfel posibilă simularea coloanelor mixte cu talere şi cu umplutură, precum şi a coloanelor cu umplutură ordonată. Aplicabilitatea practică a acestor metode rămîne tributară cunoaşterii unor formule fiabile de calcul pentru coeficienţii de transfer de masă interfazic.

Calcul hidrodinamic

Calculul hidrodinamic şi determinarea corectă a raportului L/V presupune în primul rînd o bună cunoaştere a termodinamicii. Importanţa calculului hidrodinamic în cazul coloanelor de mare eficacitate nu mai trebuie demonstrată. Alături de metode generalizate furnizorii de echipament propun programe de dimensionare, a căror fiabilitate este de preferat [7].

Studiul de sensibilitate

Prin studiu de sensibilitate se înţelege explorarea exhaustivă a domeniului de lucru al coloanei prin modificarea mărimilor de operare. Se testează astfel robusteţea soluţiei şi flexibilitatea utilajului, se obţine o optimizare a acestuia. Rezultatele pot fi eventual folosite în evaluarea schemei de reglare conform metodei "matrice relative de cîştig" (RGA), dezvoltată în paragraful următor.

Studiul schemelor de reglare

Metoda RGA permite proiectantului evaluarea performanţelor unui sistem de reglare multivariabil. Ea este o măsură a influenţei pe care o variabilă de reglare "m_j " o are asupra unei variabile controlate "c_j", în condiţiile unei interacţiuni posibile cu alte variabile de reglare sau controlate, care acţionează asupra procedeului. RGA permite astfel identificarea interacţiunilor în cadrul procesului şi alegerea combinaţiilor buclelor cele mai raţionale pentru construirea schemei de reglare [9]. In practică, numărul combinaţiilor poate fi foarte ridicat (N!), fiind deci necesară o reducere drastică a acestora prin considerente de ordin practic. Metoda RGA se aplică în faza finală de alegere a schemei de reglare.

Prin definiţie cîştigul relativ al unei variabile controlate "i" faţă de o variabilă manipulată "j" reprezintă raportul factorilor de cîştig (variaţie infinitezimală a variabilei controlate/variaţie infinitezimală a variabilei de reglare) în bucla deschisă şi respectiv în buclă închisă

$$\lambda_{ij} = \frac{(\partial c_i / \partial m_j)m}{(\partial c_i / \partial m_j)c} \qquad (1)$$

Matricea RGA este formată din valori adimensionale, puţin sensibile la nelinearităţi. Dar proprietatea cea mai remarcabilă este că suma elementelor pe o coloană sau o linie oarecare face totdeauna1 (buclele de reglare se pot uşor evalua cu ajutorul combinaţiilor; 2 variabile controlate x 2 variabile de reglare). In cazul unei matrice 2 x 2 este deci necesară determinarea numai a cîştigului relativ, λ_{11} deoarece $\lambda 22 = \lambda 11$ şi $\lambda 12 = \lambda 21 = 1 - \lambda 11$

Simulatorul poate fi utilizat ca mijloc de investigare în locul instalaţiei reale. Se introduc perturbaţii mici ale variabilei de reglare, măsurîndu-se răspunsul variabilelor controlate, în sistem deschis (fără reglare) şi închis (cu reglarea celor "n-1" variabile controlate rămase). In acest ultim caz se pot folosi regulatoare integrate în cazul operaţiei unitare (exemplu ajustarea refluxului pe o specificaţie) sau regulatoare externe explicite.

In cazul distilării se recomandă utilizarea unei metode simple, în sistem deschis, numită "metoda pantei [9]. Spre exemplu se consideră un sistem în care variabila de reglare m_1 controlează parametrul c_1, iar variabila de reglare m_2 controlează parametrul c_2.In realitate variabila de reglare m_1 poate influenţa c_2 şi viceversa. Principiul sistemului de reglare este ilustrat în figura 4. Legătura între variabilele controlate şi variabilele de reglare se exprimă prin relaţia:

$$c_1 = K_{11}m_1 + K_{12}m_2 \qquad (2a)$$

$$c_2 = K_{21}m_1 + K_{22}m_2 \qquad (2b)$$

Procedura de lucru este următoarea: menţinînd m_2 constant se perturbă m_1 şi se observă schimbările în c_1şi c_2 obţinîndu-se raportul $(dc_1 / dc_2)m_2$. Apoi se menţine m_1 constant şi se perturbă m_2, obţinîndu-se raportul $(dc_1 / dc_2)m_1$. In sfîrşit cîştigul relativ λ_{11} se obţine cu ajutorul relaţiei:

$$\lambda_{11} = \frac{1}{1 - \dfrac{(\partial c_1 / \partial c_2)m_1}{(\partial c_1 / \partial c_2)m_2}} = \frac{1}{1 - \dfrac{K_{12}K_{21}}{K_{11}K_{22}}} \qquad (3)$$

Fără a intra într-o discuţie de fond, amintim că semnificaţia valorii numerice a coeficientului de cîştig este:

-valoarea zero: absenţa oricărei acţiuni de reglare;

-valoarea 1: acţiunea lui m_1 asupra lui c_1 este maximă şi decuplată de m_2;

-valoarea intermediară între 0 şi 1: interacţiune între m_1 şi m_2, de preferat fiind o valoare cît mai apropiată de 1(0,5 reprezintă interacţiunea maximă);

-valori mai mari decît 1: retroacţiune importantă a variabilei controlate c_2 asupra lui m_1, a cărei acţiune în bucă închisă va fi " trasă înapoi", ceea ce reclamă un factor de amplificare mărit al controlului (m_1, c_1)

-valori negative, m_2 influenţează puternic c_1 şi în direcţie opusă, situaţie ce trebuie absolut evitată.

In practică se va căuta o cuplare a variabilelor controlate şi manipulate, care să producă valori pozitive şi cît mai apropiate ale factorului de cîştig. Aplicarea acestei metode în cazul distilării este pe larg comentată în monografia lui Shinskey [9].

Aplicaţie : studiul unei coloane de distilare

Consideraţiile de mai sus sînt exemplificate în cazul separării HCl dintr-un amestec de hidrocarburi clorurate. Se urmăreşte obţinerea acidului clorhidric de mare puritate, concomitent cu eliminarea acestuia

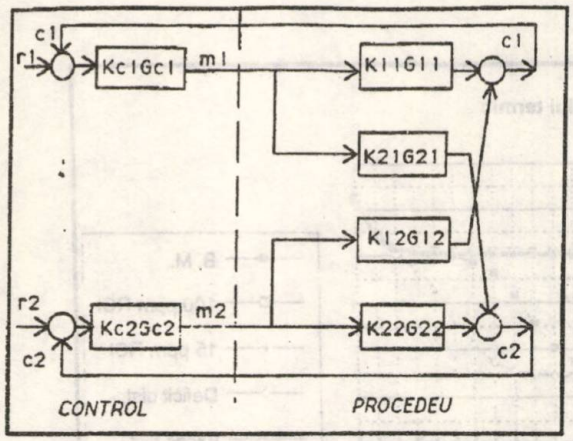


Fig.4.Principiul reglării multivariabile (exemplul 2x2)

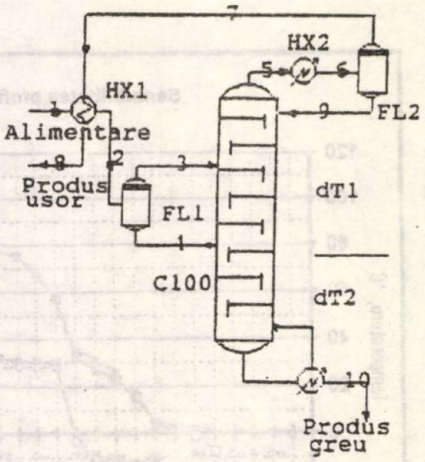


Fig. 5.Coloana de distilare

din reziduul de produşi cloruraţi grei. Specificaţii foarte exigente, la nivelul de ppm, sînt cerute atît pentru distilat, cît şi pentru produsul de blaz. Acest mod de operare crează probleme de conducere. In practică se constată o derivă aleatoare a profilului termic şi a temperaturilor sensibile. Prin simularea coloanei se propune înţelegerea funcţionării acesteia şi îmbunătăţirea condiţiilor de exploatare.

a) Studiu termodinamic şi calculul profilelor de temperatură

Abordarea acestui sistem este posibilă datorită noilor ecuaţii de stare modificate, SRK2 sau PRSV. Meritele acestor ecuaţii în tratarea sistemelor foarte neideale, care conţin atît substanţe subcritice (condensabile), cît şi supercritice (necondensabile) au fost testate de autor [11]. Pentru studiul acestui sistem s-a făcut apel la ecuaţia de stare Peng-Robinsin-Vera-Strijek disponibilă în Design II/ChemShare. Parametrii ecuaţiei PRSV au fost determinaţi pe baza datelor de literatură şi pe baza unui număr limitat de date experimentale obţinute în instalaţia industrială. Au fost identificaţi acei parametrii ai căror influenţă s-a dovedit semnificativă prin studiul de sensibilitate.

Schema coloanei (cu talere) este prezentată în figura 5. Coloana primeşte două alimentări, în fază lichidă şi în fază gazoasă. Distilatul este obţinut în fază de vapori şi admite maximum 30 ppm impurităţi totale. Aceeaşi specificaţie este cerută pentru HCl în produsul de blaz. Conducerea operaţiei se face pe baza temperaturilor sensibile, măsurate pe talere aflate la o anumită distanţă de extremităţile coloanei. In general evoluţia temperaturii este urmărită prin termocuple judicios repartizate de-a lungul coloanei.

Intr-o primă etapă a fost calculat profilul de temperatură.Profilul de temperatură este în acord foarte satisfăcător, pentru un reflux identic cu cel măsurat în test-run-ul. De asemenea temperaturile sensibile din zonele de rectificare şi de epuizare sînt bine evidenţiate. Totodată se poate nota că ecuaţia clasică PR duce la rezultate în dezacord flagrant cu realitatea, datorită incapacităţii de a reproduce suficient de precis echilibrul de fază în cazul acestui amestec puternic neideal.

b) Studiul de sensibilitate

Prin simulare s-a dovedit că deriva profilului de temperatură este direct legată de fluctuaţiile în bilanţul de materiale. S-a înţeles astfel funcţionarea coloanei. Ea este ilustrată prin evoluţia profilului de temperatură (fig.6). O extragere de distilat peste cantitatea de HCl disponibilă antrenează componenţi mai grei, care, chiar în foarte mici cantităţi, vor provoca ridicarea temperaturii talerului din vîrful coloanei. Temperatura sensibilă din zona superioară va fi afectată, în timp ce cea din zona inferioară este insensibilă. O insuficienţă de HCl va provoca o trecere de HCl în reziduu şi deriva temperaturii în zona inferioară.

Evoluţia temperaturilor sensibile este astfel explicată. Fiabilitatea utilizării lor în reglare poate fi mărită prin utilizarea unei măsuri diferenţiale, care le va face astfel independente de presiune.

Rolul refluxului este de asemenea mai bine înţeles. El influenţează distilarea numai cînd este foarte apropiat de refluxul minim (condiţii de vară), în rest el nu contează în conducerea operaţiei Deci nu se pune problema măririi capacităţii condensatorului şi a eficacităţii coloanei.

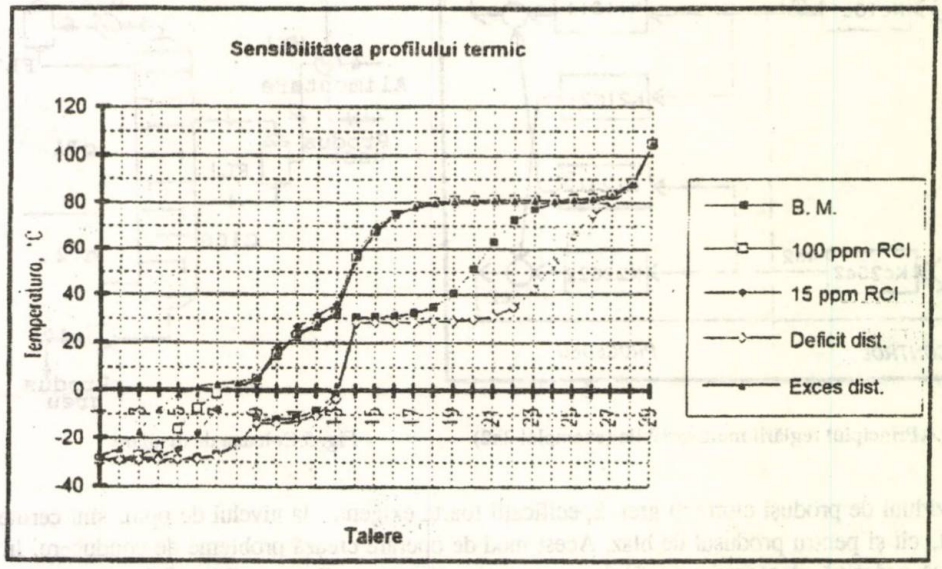


Fig. 6. Profilul de temperatură şi bilanţul de materiale

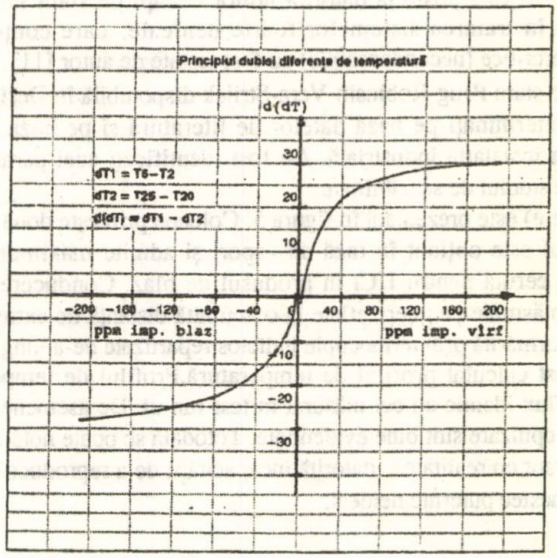


Fig. 7. Dubla diferenţă de temperatură şi specificaţiile de puritate

c) Dubla diferenţă de temperatură

Simularea pune în evidenţă importanţa sistemului de reglare în cazul coloanelor cu specificaţii de puritate la cele două capete. Sensibilitatea extremă a profilului de temperatură cu bilanţul de materiale a fost de asemenea relatată de Boyd [8] în cazul unei separări de înaltă puritate benzen-toluen-xilen. El propune utilizarea dublei temperaturi diferenţiale pentru reglarea coloanelor.

Acelaşi principiu poate fi exploatat pentru ameliorarea sistemului de reglare în cazul prezentat. Poate fi astfel identificată, în fiecare secţiune, o măsură diferenţială de temperatură între două talere, care oferă o bună bandă de proporţionalitate cu puritatea. Efectuînd diferenţa diferenţelor de temperatură se obţine o

diagramă de genul celei din figura 7. Punctul zero corespunde, teoretic, bilanţului de materiale ideal. Se observă de asemenea existenţa unor largi zone simetrice de variaţie liniară a dublei diferenţe de temperatură cu puritatea produselor.

Concluzii

1. Simularea reprezintă un puternic instrument de analiză, diagnoză şi proiectare de procedee. Ea este aplicabilă în toate industriile de transformare. Simularea realizează unificarea profesiunii de inginer chimist, care este capabil să se adapteze oricărui tip de industrie, dacă stăpîneşte foarte bine principiile generale.
2. Incă persistă ideea că simularea este în primul rînd un instrument de proiectare. In realitate ea este în primul rînd un instrument de operare. Simularea interesează în cel mai înalt grad uzinele, în eforturile lor de modernizare şi de ameliorare a rentabilităţii.
3. Microordinatoarele ştiinţifice PC386 şi mediul de exploatare Windows reunesc o putere de calcul suficientă pentru simularea sistemică (flowsheeting) de tip static, cu prelucrare elaborată a rezultatelor.
4. Simularea sistemică permite analiza procedeelor industriale complicate, cu bucle de recirculare. Ea este un mijloc obiectiv de a înţelege funcţionarea unui sistem complex şi interdependent de operaţii unitare, facilitînd identificarea problemelor critice. Este prezentată în acest sens o metodologie generală de lucru.
5. Simulatorul permite şi analiza detaliată a operaţiilor de separare, mai ales în cazul distilării. Studiul poate fi condus uneori la limita cercetării şi inovaţiei tehnologice, după cum se arată în metodologia prezentată în aplicaţia anterioară.
6. Termodinamica joacă un rol esenţial, garantînd fiabilitatea rezultatelor. Se prezintă astfel aportul ecuaţiilor de stare modificate în rezolvarea unor probleme industriale.

Bibliografie

1. DIMIAN, Al, s.a. Informations Chimie, mai & nov. 1985
2. DIMIAN, Al, Etat de l'art en simulation de procédés vol 1&2, documents du séminaire IPS,
3. DIMIAN, Al, Etat de l 'art en simulation dynamique, rapport IPS, Paris, 1992
4. DIMIAN, Al, DENEUVILLE G, Fluid mecanics software in chemical engineering, Congres Escape 2, Toulouse, 1992
5. DIMIAN, Al şi PICARD, M, Workstations in process design, Erlangen, Dechema 116, 1989
6. KISTER, HZ, Distillation design; Distillation operation, Mc Graw-Hill, 1991
7. STRIGLE, R.F., Random packings and packed towers, Gulf Publ., 1987
8. BOYD, D.M, in Schweitzer, Handbook of separation techniques, McGraw Hill, 1990
9. SHINSKEY, FG, Process Control Systems, ed.3, McGraw Hill, 1988
10. REID, RC, SHERWOOD JM, şi POLING BE, The properties of Gases & Liquids, ed.4, 1987
11. DIMIAN, AL şi DANES, F, Utilisation des équations d'état modifiées dans le traitement termodynamique des mélanges non-idéaux, collection "Récents progrés en génie de procédés", 2, 1988
12. McGUIRE, ML, şi JONES, K, Chem. Eng. Prog. noiembrie, 1989

Intrat în redacţie: 28 XI 1992

PAUL VASILESCU
RĂZVAN-DECEBAL VALTER

Proces de extracţie lichid-lichid cu amestecătoare statice

C.Z: 66. 061. 5

Static mixers, mixing devices without mobile elements, are frequently used in the industrial chemical processes due to the reduced power consumption required by the mixing phases.

In this work, the experimental study regarding the liquid-liquid extraction process in equipment with static mixers, it is evidenced the influence over the separation efficiency, hydrodynamic conditions and mixer constructive type.

A new constructive type with a high efficiency is shown.

Amestecătoarele statice, dispozitive de amestecare fără elemente mobile, utilizate industrial după 1970, s-au dovedit eficiente în unele domenii din care se pot menţiona:industria chimică şi petrochimică, alimentară, celulozei şi hîrtiei, prelucrarea maselor plastice, tratarea apelor reziduale etc.Sînt utilizate frecvent pentru sistemele lichid-lichid, lichid-solid, lichid-gaz şi în unele cazuri şi pentru sistemele gaz-gaz şi solid-solid. Sînt montate în conducte circulare, într-o anumită construcţie şi în conducte cu secţiune dreptunghiulară în domeniul 6 - 600 mm (1/4" - 24").

In figura 1 sînt prezentate cele mai des utilizate tipuri de amestecătoare statice.

Amestecătoarele statice, dispozitive confecţionate din oţel carbon, oţeluri inoxidabile (304SS, 316LSS, monel 400, hastelloy C-276 sau B-2), materiale plastice armate cu fibre de sticlă, PVC, sticlă, ceramică etc, realizează contactarea celor două faze prin divizarea, rotirea, deformarea, separarea, expandarea şi schimbarea fluxurilor de fluide, fiind dispozitive ieftine, cu un grad redus de uzură, întreţinere uşoară, neutilizînd o sursă de energie pentru realizarea amestecării, cu excepţia energiei consumate datorită căderii de presiune în aparat, care este funcţie de tipul constructiv al amestecătorului şi de regimul de curgere a fluidului [2].

Instalaţia experimentală

S-a conceput, proiectat şi realizat o instalaţie experimentală de laborator pentru studiul procesului de extracţie lichid-lichid în utilaje cu amestecătoare statice, a cărei schemă este redată în figura 2.

Instalaţia experimentală de laborator se compune din următoarele părţi principale:

- sistemul de alimentare în aparatul de transfer de masă (extractor) a amestecului lichid de separat, inclusiv elementele de reglare şi măsură [1-3];
- sistemul de alimentare în aparatul de transfer de masă (extractor) a solventului, inclusiv elementele de reglare şi măsură [6-9];
- aparatul propriu- zis de transfer de masă lichid-lichid, extractor tip coloană, în care contactarea fazelor se realizează cu ajutorul amestecătoarelor statice de diferite tipuri constructive [4-5];
- sistemul de evacuare şi separare a celor două faze rezultate, rafinat şi extract [10-12].

Ca amestecătoare statice s-au utilizat următoarele trei tipuri constructive:

a.Element Kenics lung, cu următoarele dimensiuni: lăţimea (corespunzătoare diametrului interior al extractorului): 17 mm, lungimea: 55 mm, unghiul de rotire: 90°; grosimea tablei din care s-a executat elementul de amestecare: 1mm;

b.Element Kenics scurt, cu următoarele dimensiuni: lăţimea: 17 mm; lungimea: 30 mm; unghiul de rotire: 90° ; grosimea: 0,5 mm;

Dr.ing.PAUL VASILESCU, Institutul Politehnic-Bucureşti. Facultatea de Chimie Industrială. Ing. RĂZVAN DECEBAL VALTER, Pepsi Co, Valhella-New-York.S.U.A.

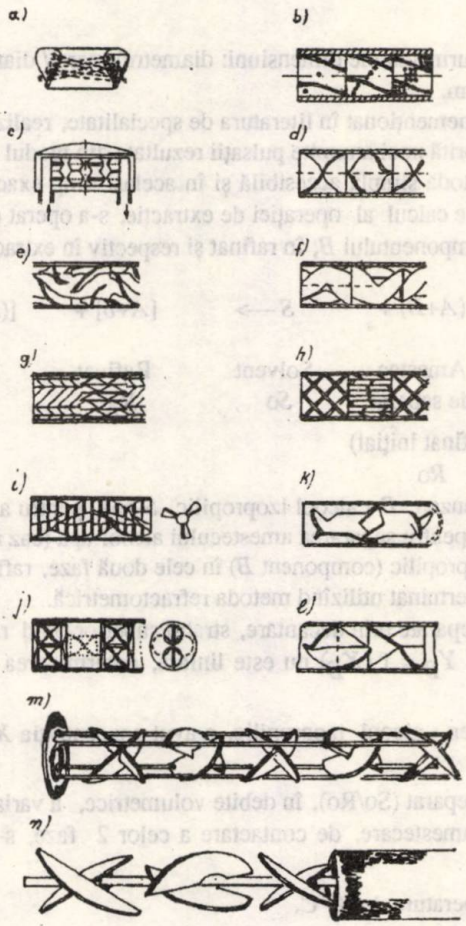


Fig. 1 Tipuri constructive de amestecătoare statice
a - Ross - ISG (RFG); *b* - PMR (firma Prematechnik - RFG); *c* - PSM (RFG); *d* - Kenics (USA); *e* - Erestat (RFG); *f* - NSPM (RFG); *g* - SMV (Sulzer - Elveţia); *h* - SMX (Elveţia); *i* - elice (USA); *k* - Komex (USA); *j* - Toray (Japonia); *l* - Etoflo (Anglia); *m* şi *n* - Dow (USA)

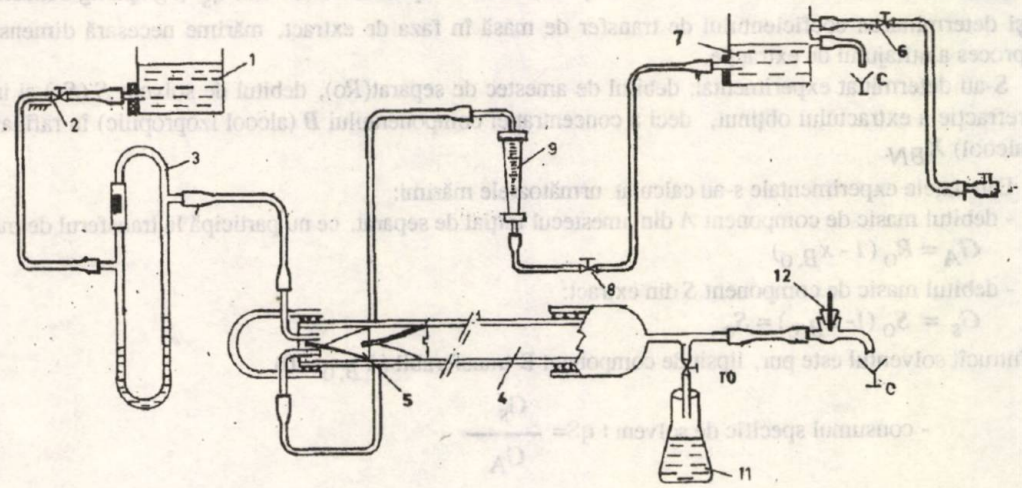


Fig.2. Instalaţia experimentală de laborator: *1*-vas de nivel de alimentare a amestecului separat; *2*-ventil reglare; *3*-debitmetru cu capilar;*4*-extractor lichid-lichid; *5*-amestecător static;*6*- reţea alimentare cu apă;*7*- vas de nivel de alimentare a solventului;*8*- ventil reglare; *9*-rotametru; *10*- ventil prelevare probă; *11*- decantor; *12*- termometru; *C*- Canal

c.Element tip arc spiral, cu următoarele dimensiuni: diametrul mare / diametrul mic: 17/10 mm; lungimea: 55 mm; diametrul sîrmei: 1 mm.

Acest ultim tip constructiv, nemenţionat în literatura de specialitate, realizează amestecarea celor două faze prin divizarea fluidelor şi datorită unei anumite pulsaţii rezultate din modul de lucru al unui arc spiral.

Pentru a putea utiliza o metodă simplă accesibilă şi în acelaşi timp exactă de măsurare a concentraţiei şi metode analitice sau grafice de calcul al operaţiei de extracţie, s-a operat cu un sistem lichid-lichid, în care cei doi dizolvanţi A şi *S* ai componentului *B*, în rafinat şi respectiv în extract, sînt total nemiscibili:

$$(A+B) + \quad S \longrightarrow \quad [A+b] + \quad [(B-b) + S]$$

Amestec de separat (rafinat iniţial) R_O	Solvent S_O	Rafinat R_N	Extract E_N

S-a utilizat sistemul: *A* - benzen, *B* - alcool izopropilic, *S*-apă, pentru a evita consumul mare de benzen, dacă s-ar fi utilizat ca solvent pentru separarea amestecului alcool-apă (caz real).

Concentraţia alcoolului izopropilic (component *B*) în cele două faze, rafinat (sistem binar benzen - alcool) şi extract (alcool-apă), s-a determinat utilizînd metoda refractometrică.

Cele două faze obţinute sînt separate prin decantare, stratul superior fiind rafinatul (benzen - alcool).

Intrucît relaţia de echilibru $Y_B = f(X_B)$ nu este liniară, determinarea numărului de trepte teoretice de contact s-a efectuat grafic.

Amestecul de separat, benzen - alcool izopropilic, a avut concentraţia $X_{B,O} = 0,8962$ (kgB/kgA) (raport volumetric 1:1).

Raportul solvent/amestec de separat (So/Ro), în debite volumetrice, a variat în domeniul $1,1 \div 14,7/1$.

Vizualizarea procesului de amestecare, de contactare a celor 2 faze, s-a realizat prin introducerea unui colorant în solventul apă.

Extracţia s-a efectuat la temperatura de 20°C.

Rezultate experimentale şi prelucrarea lor

Experimentele efectuate au urmărit determinarea eficienţei de separare a extracţiei lichid-lichid în funcţie de tipul constructiv de amestecător static şi de consumul specific de solvent, q_S (kg apă/kg benzen), precum şi determinarea coeficientului de transfer de masă în faza de extract, mărime necesară dimensionării de proces a utilajului de extracţie.

S-au determinat experimental: debitul de amestec de separat(R_O), debitul de solvent *S* (S_O) şi indicele de refracţie a extractului obţinut, deci a concentraţiei componentului *B* (alcool izopropilic) în rafinat (benzen-alcool) X_{BN}.

Din datele experimentale s-au calculat următoarele mărimi:

- debitul masic de component *A* din amestecul iniţial de separat, ce nu participă la transferul de masă:

$$G_A = R_O (1 - x_{B,O}) \tag{1}$$

- debitul masic de component *S* din extract:

$$G_S = S_O (1 - Y_{B,O}) = S_O \tag{2}$$

întrucît solventul este pur, lipsit de component B transferabil ($Y_{B,O} = 0$)

- consumul specific de solvent: $qS = \dfrac{G_S}{G_A}$ (3)

- debitul masic de component B transferat: $n_B = G_A (X_{B,O} - X_{B,N})$ (4)

- concentraţia componentului transferat B în extract: $Y_{B,N} = \dfrac{n_B}{G_S}$ (5)

verificată şi experimental prin măsurarea indicelui de refracţie a extractului (amestec binar apă - alcool izopropilic)

eficienţa de extracţie: $$\eta_E = \frac{X_{B,o} - X_{B,N}}{X_{B,o}} \cdot 100 \quad (6)$$

- forţa motoare medie în faza de extract:

$$(\Delta Y_B)_m = \frac{K_B (X_{B,o} - Y_{B,N}) + Y_{B,N}}{\dfrac{X_{B,o}}{X_{B,o} - \dfrac{Y_{B,N}}{K_B}}} \quad (7)$$

în care K_B, constanta de echilibru, s-a determinat considerînd că în domeniul de operare linia de operare (curbă) poate fi asimilată cu o dreaptă.

- coeficientul de transfer de masă în faza de extract: $$K_E = \frac{n_B}{A(\Delta Y_B)_m} \quad (8)$$

în care suprafaţa de transfer de masă, de contact al celor două faze, a fost considerată aria laterală a extractorului ($A = \pi D_i L$)

- numărul Reynolds: $$R_e = \frac{wD_i \rho}{\eta} \quad (9)$$

în care viteza w, este considerată viteza fictivă în extractor (în absenţa amestecătorului static).

In figurile 3-5 sînt reprezentate variaţiile debitului masic de component B transferat, n_B şi eficienţei extracţiei η_E, funcţie de consumul specific de solvent, qs, pentru cele trei tipuri de amestecătoare statice utilizate (*a, b, c*).

Se constată o variaţie asemănătoare a celor două mărimi, n_B şi η_E, pentru cele trei tipuri constructive de amestecătoare statice, existînd o tendinţă de aplatizare a curbei de variaţie a eficienţei extracţiei η_E, în cazul tipurilor (*a*) şi (*c*) la valori ale lui $q_s = 20$.

Se constată că la un consum specific de solvent $q_s < 10$, eficienţa separării este mai mică de 70%.

Tipul (*b*) de amestecător static este mai ineficient, explicaţia fiind dimensiunile sale, care nu permit o contactare bună între cele două faze.

In figurile 6-8 sînt reprezentate variaţiile coeficientului de transfer de masă K_E funcţie de numărul Reynolds, pentru cele trei tipuri constructive de amestecătoare statice utilizate (*a, b, c*).

Se constată o variaţie asemănătoare pentru cele trei tipuri de dispozitive de amestecare, scăderea valorii lui K_E cu creşterea lui *Re* datorîndu-se faptului că debitul foarte mare de solvent, în comparaţie cu cel de amestec de separat, nu mai permite divizarea, rotirea şi schimbarea fluxului de rafinat în elementul de contactare al dispozitivului, practic cele două fluide curgînd în paralel, cu o suprafaţă de contact mică, deci o turbulenţă locală mică.

Pentru un număr Reynolds *Re* = 600, valoarea lui K_E este cea mai mare pentru tipul (c) şi cea mai mică pentru tipul (*b*).

Pentru un tip constructiv de amestecător static, experimental, se pot determina mărimile necesare operării

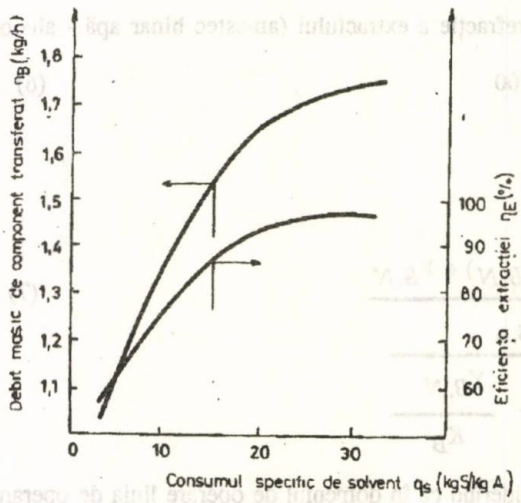


Fig. 3 Variaţia debitului de component transferat şi eficienţei extracţiei funcţie de consumul specific de solvent, pentru amestecătorul static tip (*a*).

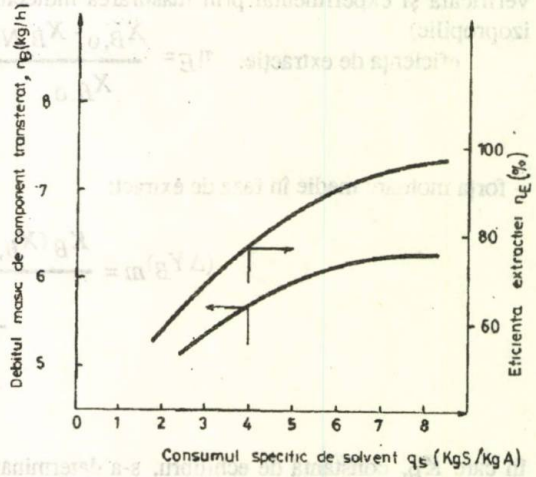


Fig. 4 Variaţia debitului de component transferat şi eficienţei extracţiei funcţie de consumul specific de solvent, pentru amestecătorul static tip (b).

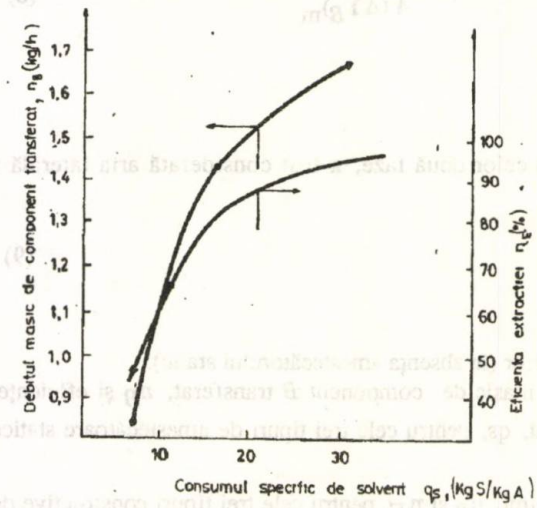


Fig.5 Variaţia debitului de component transferat şi eficienţei extracţiei funcţie de consumul specific de solvent, pentru amestecătorul static tip (*c*).

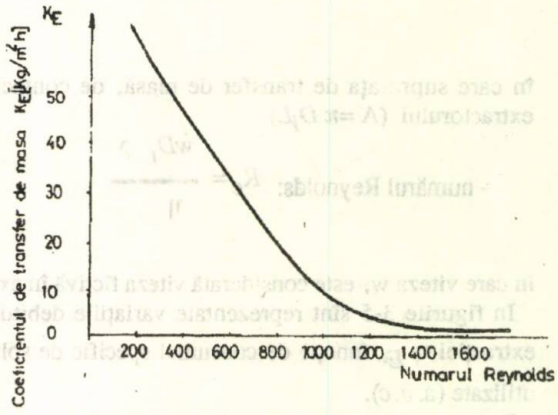


Fig. 6 Variaţia coeficientului de transfer de masă funcţie de numărul Reynolds, pentru amestecătorul static tip (*a*)

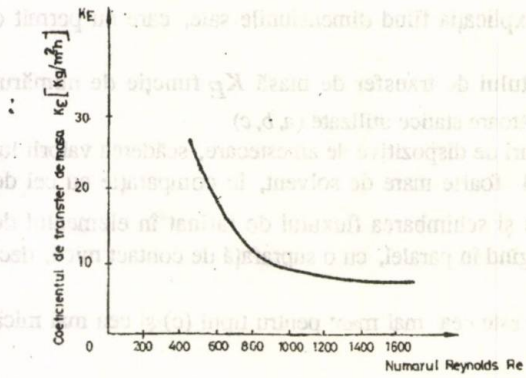


Fig.7 Variaţia coeficientului de transfer de masă funcţie de numărul Reynolds, pentru amestecătorul static tip (b)

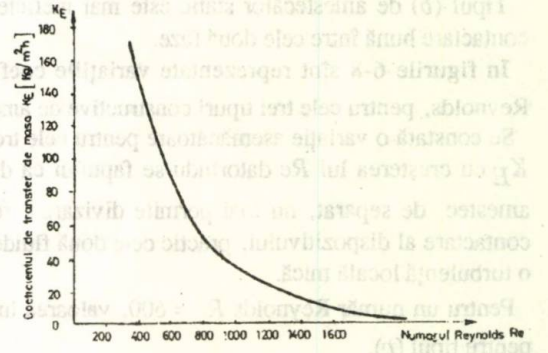


Fig.8 Variaţia coeficientului de transfer de masă funcţie de numărul Reynolds, pentru amestecătorul static tip (c)

în condiţii optime a extractorului, datele experimentale permiţînd obţinerea de relaţii de calcul a coeficientului de transfer de masă de forma $Sh=cRe^{n}\cdot Sc^{n}$ care se pot utiliza pentru dimensionarea de proces, proiectarea utilajului industrial păstrînd constanţi unii simplecşi geometrici.

Concluzii

Studiul experimental al procesului de extracţie lichid-lichid, utilizînd amestecătoare statice, a scos în evidenţă următoarele aspecte:

-amestecătoarele statice pot fi utilizate cu o bună eficienţă în faza de contactare de transfer de masă al extractoarelor lichid-lichid, avînd un consum de energie redus şi o eficienţă mult mai ridicată decît a utilajelor tip coloană cu talere sau agitare mecanică;

- tipul (*c*) de amestecător static prezintă o eficienţă ridicată datorită contactării mai intime a celor două faze, ruperii locale în fluxul de fluid, putînd fi perfecţionat prin introducerea unor şicane;

-pentru o eficienţă dată, ridicată şi impusă, consumul specific de solvent poate fi redus prin modificarea corespunzătoare a construcţiei dispozitivului de amestecare statică, fără o creştere sensibilă de energie.

NOTATII

A - aria suprafeţei de contact, de transfer de masă, m^2;
D_i - diametrul interior al extractorului, m;
E_N - debitul masic de extract la ieşirea din extractor, kg/h;
G_A - debitul masic de component, din rafinat, ce nu participă la transferul de masă, kg/h;
G_S - debitul masic de component, din extract, ce nu participă la transferul de masă, kg/h;
K_B - constanta de echilibru, de repartiţie, a componentului transferat;
n_B - debitul masic de component transferat, kg/h;
q_S - consumul specific de solvent, kgS/kgA;
R_0 - debitul masic al amestecului deseparat, rafinat iniţial, kg/h;
R_N - debitul masic de rafinat, la ieşirea din extract, kg/h;
R_e - numărul Reynolds;
So - debitul masic de solvent alimentat în extractor, kg/h;
w - viteza fluidului în secţiunea extractorului, m/s;
$x_{Bo,}$ - concentraţia componentului B în amestecul de separat exprimată în fracţie masică, kgB/kg amestec;
$X_{B,o}$ - concentraţia componentului B în amestecul de separat exprimată în raport masic, kgB/kgA;
$X_{B,N}$ - concentraţia componentului B în rafinat exprimată în raport masic, kgB/kgA;
$y_{B,o}$ - concentraţia componentului B în solvent la intrarea în extractor exprimată în fracţie masică, kgS/kg amestec;
$Y_{B,o}$ - concentraţia componentului B în solvent la intrarea în extractor exprimată în raport masic, kgB/kgS;
$Y_{B,N}$ - concentraţia componentului B în extract exprimată în raport masic, kgB/kgS;
ρ - densitatea lichidului (extractului), kg/m^3;
η - viscozitatea lichidului (extractului), kg/ms;
η_E - eficienţa extracţiei, %.

Bibliografie

1. CHEN, S.J. şi MAC DONALD A.R., Chem.Eng. 19 martie 1972.
2. PAHL, M.H. şi MUSCEL KANTZ, E., Intern. Chem. Eng., **22**, nr.2, aprilie, 1982.

Intrat în redacţie: 21 V 1992

ILEANA PONORAN
ATHANASSIOS PREVENTZAS
VICTOR PĂRĂUŞANU
PETRUŢA SÂRBU

Oxidarea selectivă a hidrocarburilor C_4 pe sistemul catalitic V_2O_5 - P_2O_5

CZ: 547.2 : 66.094.373

This paper presents an experimental study on the pure C_4 hydrocarbon oxidation upon the V_2O_5 - P_2O_5 catalytic system. It was found out that this catalyst is leading to high maleic anhydride yields when the n-butane and n-butenes are used as raw materials.

Valorificarea hidrocarburilor C_4 este eficientă datorită cantităţilor mari, în care acestea se găsesc în gazele asociate din cîmpurile petroliere, cît şi în produsele rezultate la prelucrarea secundară a ţiţeiului : piroliza fracţiilor petroliere, conversia metanolului, hidrogenarea selectivă, cracarea termică etc.

Din numeroasele studii întreprinse şi pe baza rezultatelor publicate în literatură, s-a tras concluzia că sistemul mixt de oxizi V_2O_5-P_2O_5 este catalizatorul specific pentru oxidarea selectivă a hidrocarburilor C_4 la anhidridă maleică [1,2].

Performanţele obţinute în procesul de oxidare, respectiv randamentele în anhidridă maleică, sînt foarte diferite şi chiar contradictorii, mai ales pe catalizatorii V_2O_5-P_2O_5.

Fabricarea anhidridei maleice prin oxidarea 2-butenei s-a realizat în 1962, folosind catalizatori de V-P promotaţi, cu randamente de 85-92 kg anhidridă maleică / kg butenă [3,4].

Sistemul catalitic V_2O_5-P_2O_5 a fost mult studiat şi s-au dezvoltat variante industriale de catalizatori pentru procesele de obţinere a anhidridei maleice prin oxidarea fracţiilor de hidrocarburi C_4 predominant parafinice, respectiv n-butan şi cele cu conţinut ridicat în n-butene. Alături de vanadiu şi fosfor, catalizatorii utilizaţi mai conţin numeroase alte elemente, cu efect promotor, din care mai frecvent sînt întîlnite: Fe, Mo, Cr, Ni, Zr, Zn şi Cu. Aceşti catalizatori sînt descrişi într-un număr mare de brevete, a căror sinteză se prezintă în lucrarea [2]. Primele brevete, care au ca obiectiv oxidarea 1-butenei la anhidridă maleică, datează încă din 1956 [5], în timp ce un deceniu mai tîrziu sînt revendicate alte compoziţii catalitice active pentru oxidarea n-butanului la anhidridă maleică [6,7].

Ca o caracteristică generală a procesului de oxidare selectivă a hidrocarburilor C_4 se constată că majoritatea catalizatorilor utilizaţi industrial pentru oxidarea *n*-butanului la anhidridă maleică au raportul atomic P:V apropiat de 1, cu toate că studii mai aprofundate au arătat că pentru oxidarea olefinelor C_4 sînt potriviţi catalizatorii cu raport P:V mai mare, de aproximativ 1,6 [7,8].

Sistemul catalitic V_2O_5 - P_2O_5, conform datelor de literatură, este activ în procesele de oxidare a hidrocarburilor C_4 la anhidridă maleică, ca de altfel şi sistemul catalitic V_2O_5 - MoO_3 [9], dar este de aşteptat să apară diferenţe în mecanismul reacţiilor de oxidare a hidrocarburilor pentru cele două sisteme catalitice.

Din acest motiv, studiul reacţiilor de oxidare a hidrocarburilor C_4 individuale cu catenă normală a fost elaborat şi extins şi pentru sistemul catalitic V_2O_5 - P_2O_5.

Conf.dr.ILEANA PONORAN, prof.dr.ing. VICTOR PĂRĂUŞANU şi ing. PETRUŢA SÂRBU, Academia de Studii Economice - Bucureşti, Facultatea de Management. Ing. ATHANASIOS PREVENTZAS, Institutul Politehnic Bucureşti

Partea experimentală

Materiile prime utilizate în studiu sînt hidrocarburi C_4 pure (Merck) : *n*-butan, 1-butenă, *cis*-2-butenă, *trans*-2-butenă şi butadienă monomer de concentraţie 99,5%. Procesele de oxidare au fost studiate într-o instalaţie de laborator identică cu cea folosită la oxidarea selectivă pe sistemul catalitic V_2O_5 - MoO_3 [9].

Catalizatorul a fost preparat după metode verificate practic, descrise în brevete şi reproduse de firme industriale de prestigiu [10].

Rezultate şi discuţii

Rezultatele obţinute la oxidarea *n*-butanului, 1-butenei, *cis*-2-butenei, *trans*-2-butenei şi 1,3-butadienei în intervalul de temperaturi de 350° - 500° C sînt prezentate în tabelul 1.

Datele din tabelul 1 transformate în procente molare, sînt reprezentate grafic în figura 1 şi arată că sistemul catalitic V_2O_5 - P_2O_5 este un catalizator specific pentru transformarea *n*-butanului şi butenelor în anhidridă maleică. In condiţii optime de temperatură, randamentele în anhidridă maleică obţinute la oxidarea *n*-butanului, 1-butenei, *cis*-2-butenei sînt practic egale şi apropiate de 50% mol. Temperatura optimă creşte însă în ordinea *cis*-2-butenă, 1-butenă, *n*-butan, de la 410°C la 440° C şi respectiv 475°C. Rezultate mai slabe se obţin la oxidarea *trans*-2-butenei şi mai ales a 1,3-butadienei, cînd randamentele maxime în anhidridă maleică nu depăşesc 38% molare. In acest ultim caz, maximul pe curba de transformare la anhidridă maleică- temperatură este mai puţin evident, existînd un platou larg în intervalul 400-500°C. Creşterea cea mai importantă a randamentului în anhidridă maleică se constată la oxidarea *n*-butanului, butenele prezentînd o situaţie intermediară, între 1,3-butadienă şi *n*-butan.

In tabelul 2 se prezintă rezultatele experimentale obţinute la oxidarea *n*-butanului, 1-butenei, *cis*-2-butenei, *trans*-2-butenei şi 1,3-butadienei, la temperaturile optime şi viteze spaţiale diferite, cuprinse între 800-2200 h^{-1}.

Datele experimentale primare din tabelul 2 au fost transformate prin calcul în procente molare şi reprezentate grafic în figurile 2-6, în care au fost prezentate gradele de transformare ale reactanţilor în produse de reacţie, în funcţie de viteza spaţială, parametru care a fost variat în domeniul 800-2200 h^{-1}.

Analiza datelor din figura 2 arată că sistemul V_2O_5-P_2O_5 este un catalizator eficient pentru reacţia de oxidare selectivă a *n*-butanului la anhidridă maleică, transformarea în anhidridă maleică modificîndu-se de la 51% mol, la 42% cînd viteza spaţială creşte de la 800 la 2200 h^{-1}. Conţinutul în oxizi de carbon scade mai abrupt, de la 24% mol la aproximativ 10% mol în intervalul de viteze spaţiale cercetat. Nu au fost puşi în evidenţă, analitic, compuşii de dehidrogenare ai butanului, respectiv butenele şi butadiena. Se pare deci că

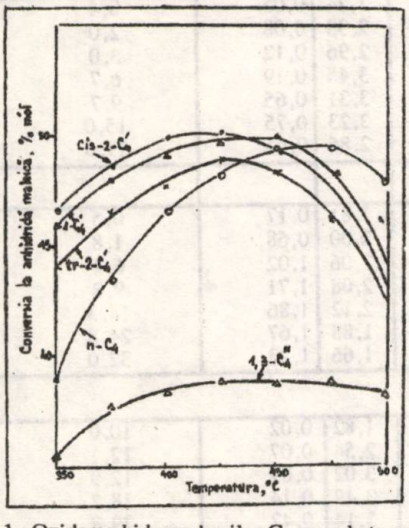


Fig. 1. Oxidarea hidrocarburilor C_4 pure la temperaturi variabile. Catalizator : V_2O_5 - P_2O_5

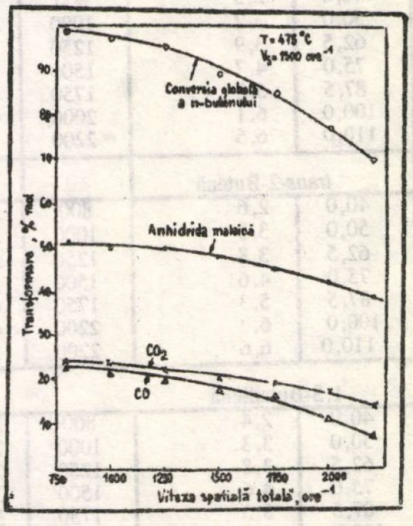


Fig.2. Oxidarea n-butanului la temperatură constantă. Catalizator : V_2O_5 - P_2O_5

Tabelul 1

OXIDAREA HIDROCARBURILOR C_4 LA TEMPERATURI DIFERITE PE SISTEMUL CATALITIC V_2O_5 - P_2O_5

(Viteza spațială 1500 h^{-1}, concentrația hidrocarburii în aer 2 % molare)

Hidrocarbura	Randamentul în anhidridă maleică (% gr) la temperatura de (^oC)						
	350	375	400	425	450	475	500
n-Butan	65,6	73,5	77,1	81,6	83,6	83,8	80,9
1-Butenă	78,7	82,1	84,0	85,4	85,5	82,8	74,7
trans-2-Butenă	75,4	79,7	81,8	83,8	82,8	79,2	73,2
cis-2-Butenă	79,9	83,5	85,5	85,9	84,3	81,8	74,1
1,3-Butadienă	62,8	66,7	67,7	67,6	69,2	69,2	67,7

Tabelul 2

OXIDAREA HIDROCARBURILOR C_4 LA VITEZE SPAȚIALE DIFERITE PE SISTEMUL CATALITIC V_2O_5-P_2O_5

(Viteza spațială 1500 h^{-1}, concentrația hidrocarburii în aer 2 % mol.)

Nr. crt.	Condiții de lucru			Produși de reacție, g/oră				Hidrocarburi nereacționate, %
	Aer, l/h	Hidrocarbură alimentată, g/h	Viteza spațială, h^{-1}	Anhidridă maleică	CO	CO_2	Acizi alifatici	
	n - Butan (475^oC)							
1.	40,0	2,4	800	2,06	1,07	1,76	0,05	0,3
2.	50,0	3,0	1000	2,53	1,21	2,21	0,08	2,6
3.	62,5	3,8	1250	3,20	1,47	2,54	0,11	5,0
4.	75,0	4,5	1500	3,77	1,52	2,80	0,14	10,1
5.	87,5	5,3	1750	4,13	1,66	3,15	0,22	14,8
6.	100,0	6,0	2000	4,36	1,18	3,22	0,42	22,4
7.	110,0	6,5	2200	4,49	0,89	2,86	0,70	29,8
	1-Butenă (450^oC)							
8.	40,0	2,5	800	2,38	1,01	1,67	0,02	0,4
9.	50,0	3,0	1000	2,83	1,16	2,06	0,03	2,1
10.	62,5	3,7	1250	3,31	1,31	2,73	0,05	5,0
11.	75,0	4,4	1500	3,76	1,46	3,12	0,09	7,8
12.	87,5	5,4	1750	4,18	1,31	3,21	0,45	16,9
13.	100,0	6,1	2000	4,10	1,14	3,79	0,82	32,7
14.	110,0	6,6	2200	3,48	0,64	2,04	0,96	44,8
	cis-2-Butenă							
15.	40,0	2,5	800	2,49	0,77	1,74	0,05	0,4
16.	50,0	3,2	1000	3,04	1,05	2,33	0,08	2,0
17.	62,5	3,9	1250	3,63	1,28	2,96	0,12	3,0
18.	75,0	4,7	1500	4,04	1,43	3,45	0,19	6,7
19.	87,5	5,2	1750	4,32	1,27	3,31	0,65	9,7
20.	100,0	6,1	2000	4,06	1,04	3,23	0,75	15,0
21.	110,0	6,5	2200	3,99	1,05	2,86	0,65	19,6
	trans-2-Butenă							
22.	40,0	2,6	800	2,43	0,90	1,81	0,17	0,5
23.	50,0	3,3	1000	2,88	0,83	2,00	0,68	1,8
24.	62,5	3,8	1250	3,25	0,79	2,06	1,02	6,4
25.	75,0	4,6	1500	3,86	0,55	2,08	1,71	9,8
26.	87,5	5,3	1750	4,32	0,56	2,12	1,86	14,3
27.	100,0	6,2	2200	4,97	0,45	1,88	1,67	24,8
28.	110,0	6,6	2200	5,28	0,38	1,66	1,23	32,0
	1,3-Butadienă							
29.	40,0	2,4	800	2,00	0,70	1,82	0,02	10,0
30.	50,0	3,3	1000	2,72	0,97	2,54	0,07	12,1
31.	62,5	3,8	1250	2,84	1,16	3,02	0,09	12,9
32.	75,0	4,6	1500	3,18	1,33	3,49	0,14	18,2
33.	87,5	5,3	1750	3,12	1,24	3,14	0,42	29,8
34.	100,0	6,2	2000	2,80	1,02	2,82	0,58	46,1
35.	110,0	6,6	2200	2,29	0,41	1,92	0,89	60,2

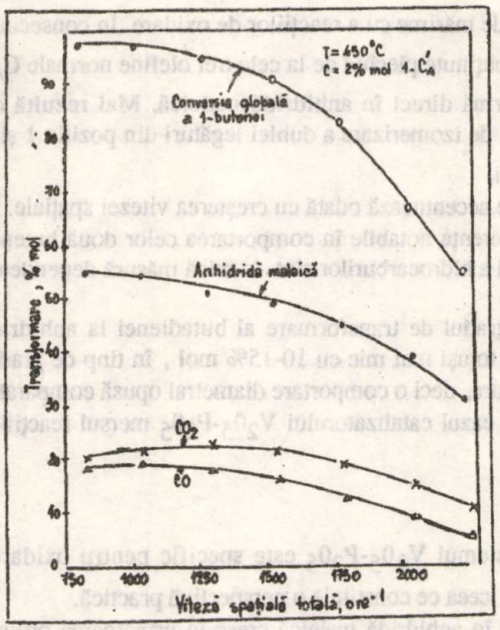


Fig.3 Oxidarea 1-butenei la temperatură constantă
Catalizator : V_2O_5 - P_2O_5

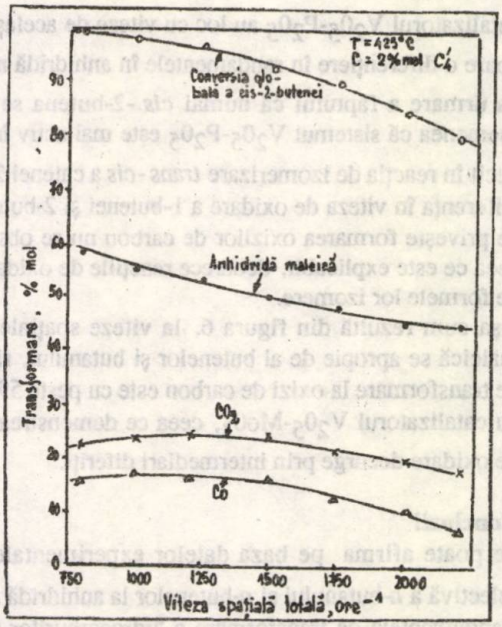


Fig. 4 Oxidarea *cis* -2- butenei la temperatură constantă
Catalizator : V_2O_5 - P_2O_5

pe catalizatorul V_2O_5-P_2O_5 are loc mai degrabă reacţia de extracţie oxidativă a hidrogenului, cu formarea directă de intermediari ai *n*-butanului cu oxigenul, fără trecere prin compuşii nesaturaţi, de dehidrogenare a *n*-butanului, respectiv butene şi butadienă. De fapt acest lucru a rezultat şi din analiza datelor din figura 1, care au arătat grade de transformare în anhidridă maleică similare în cazul *n*-butanului şi butenelor şi apreciabil mai mici la oxidarea 1,3-butadienei.

Compararea gradelor de transformare a olefinelor C_4 în anhidridă maleică la viteze spaţiale mici, prezentate în figurile 3, 4 şi 5 pun în evidenţă mai clar o comportare diferită şi anume scăderea transformării în anhidridă maleică de la 60% molare la 56 respectiv 54 % molare în seria *cis*-2-butenă, 1-butenă, *trans* - 2-butenă, ceea ce demonstrează că reacţiile de izomerizare a dublei legături 1 în 2 şi poziţiei *trans* în *cis* pe

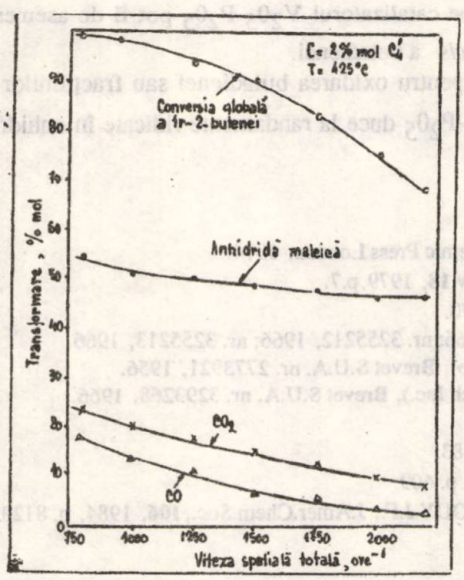


Fig. 5 Oxidarea *trans*-2-butenei la temperatură constantă
Catalizator : V_2O_5 - P_2O_5

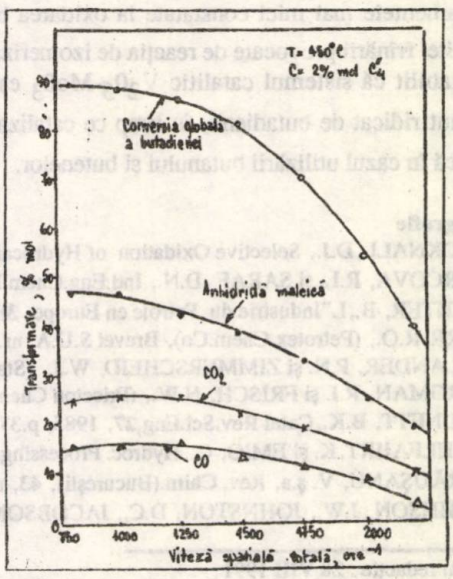


Fig.6 Oxidarea 1,3 - butadienei la temperatură constantă. Catalizator : V_2O_5 - P_2O_5

catalizatorul V_2O_5-P_2O_5 au loc cu viteze de acelaşi ordin de mărime cu a reacţiilor de oxidare. In consecinţă apare o diferenţiere în randamentele în anhidridă maleică obţinute plecînd de la cele trei olefine normale C_4, ca urmare a faptului că numai *cis* -2-butena se transformă direct în anhidridă maleică. Mai rezultă de asemenea că sistemul V_2O_5-P_2O_5 este mai activ în reacţia de izomerizare a dublei legături din poziţia 1 şi 2 decît în reacţia de izomerizare *trans* -*cis* a catenei 2-butenei.

Diferenţa în viteza de oxidare a 1-butenei şi 2-butenelor se accentuează odată cu creşterea vitezei spaţiale. In ce priveşte formarea oxizilor de carbon nu se observă diferenţe notabile în comportarea celor două butene, ceea ce este explicabil, deoarece reacţiile de oxidare totală a hidrocarburilor sînt în mică măsură dependente de formele lor izomere.

Aşa cum rezultă din figura 6, la viteze spaţiale mici, gradul de transformare al butadienei la anhidridă maleică se apropie de al butenelor şi butanului, rămînînd totuşi mai mic cu 10-15% mol , în tinp ce gradul de transformare la oxizi de carbon este cu peste 5% mai mare, deci o comportare diametral opusă comparativ cu catalizatorul V_2O_5-MoO_3, ceea ce demonstrează că în cazul catalizatorului V_2O_5-P_2O_5 mersul reacţiilor de oxidare decurge prin intermediari diferiţi.

Concluzii

Se poate afirma pe baza datelor experimentale, că sistemul V_2O_5-P_2O_5 este specific pentru oxidarea selectivă a *n*-butanului şi *n*-butenelor la anhidridă maleică, ceea ce constituie o perspectivă practică.

Randamentele de transformare a hidrocarburilor C_4 pure în anhidridă maleică cresc în următoarea ordine: 1,3-butadiena < *cis* -2-butenă<1-butenă< *trans* -2-butenă< *n* -butan.

Pe catalizatorul V_2O_5-MoO_3 reacţia are loc prin etape succesive de dehidrogenare prin compuşi *pi* de chemosorbţie, pînă la butadienă, după care are loc formarea unui peroxid ciclic al butadienei, care în continuare se transformă în anhidridă maleică.

Se consideră că pe catalizatorul V_2O_5-P_2O_5 prima etapă a procesului de oxidare constă în formarea unui complex sigma a unei legături C-H, urmat de formarea unui peroxid linear, care se transformă în continuare în anhidridă maleică.

Datele experimentale arată că 1-butena şi *trans* -2-butena sînt oxidate în anhidridă maleică cu viteze mai mici, comparativ cu *cis* -2-butena, care are configuraţia spaţială potrivită pentru transformarea în anhidridă maleică. Este deci normal ca în prima etapă să aibă loc izomerizarea la forma *cis* a butenelor. Pe catalizatorii cercetaţi reacţiile de izomerizare a dublei legături din poziţia 1 în 2 şi de modificare a configuraţiei *trans* în *cis* au loc cu viteze comparabile cu a reacţiei.

Randamentele mai mici constatate la oxidarea butadienei pe catalizatorul V_2O_5-P_2O_5 pot fi de asemenea atribuite frînării provocate de reacţia de izomerizare *trans* - *cis* a butadienei.

S-a stabilit că sistemul catalitic V_2O_5-MoO_3 este potrivit pentru oxidarea butadienei sau fracţiunilor cu conţinut ridicat de butadienă, în timp ce catalizatorul V_2O_5-P_2O_5 duce la randamente ridicate în anhidridă maleică în cazul utilizării butanului şi butenelor.

Bibliografie

1. HUCKNALL, D.J., Selective Oxidation of Hydrocarbons, Academic Press London, 1974.
2. VARCOVA, R.L. şi SARAF , D.N., Ind.Eng.Chem.Prod.Res.Dev.**18**, 1979, p.7.
3. RICHTER, B.,L"Industrie du Petrole en Europe, **388**, 1988, p.70.
4. KERR, R.O., (Petrotex Chem.Co), Brevet S.U.A. nr.3255211, 1966; nr. 3255212, 1966; nr. 3255213, 1966.
5. RYLANDER, P.N. şi ZIMMERSCHEID, W.J., (Standard Oil Co), Brevet S.U.A. nr. 2773921, 1956.
6. BERGMAN, R.I. şi FRISCH, N.W., (Priceton Chemical Research Inc.), Brevet S.U.A. nr. 3293268, 1966.
7. HODNETT, B.K., Catal Rev.Sci.Eng,**27**, 1985, p.373.
8. WOHLFAHRT, K. şi EMIG, G., Hydroc. Processing, **6**, 1980, p.83.
9. PĂRĂUŞANU, V. ş.a, Rev. Chim.(Bucureşti), **43**, nr. 10, 1992, p. 609.
10. JOHNSON, J.W., JOHNSTON, D.C., JACOBSON, A.J. şi BRODY J.F., J.Amer.Chem.Soc., **106**, 1984, p. 8123.

Intrat în redacţie : 28 VIII 1991

GHORGHE CRISTIAN
EUGENIA ŞICLOVAN
MARCELA STRATONE

Comportarea reologică a coloranţilor de dispersie

C.Z. : 667.212

The paper presents the experimental results obtained on the Colestren- type dye suspension rheological behaviour. The influence the solid concentration, temperature and stabilizer have upon the rheological behaviour were studied too.
The dye suspension were found to have a pseudoplastic-type now-Newtonian behaviour.

În procesul de vopsire a materialelor textile intervin o serie de procese elementare: difuzia colorantului din masa de suspensie prin stratul limită către suprafaţa exterioară a fibrei, adsorbţia colorantului pe aceasta, difuzia colorantului în interiorul fibrei si fixarea colorantului. Ultimul proces elementar este determinat de natura forţelor, care se stabilesc între colorant si fibră, respectiv de afinitatea dintre colorant şi suportul pe care se aplică [1].

Aceasta este una din cauzele, care reclamă cunoaşterea proprietăţilor fizice ale sistemelor bifazice solid-lichid, în special ale viscozităţii, care suferă modificări importante sub acţiunea parametrilor solicitării, tensiune şi viteză de forfecare.

Studiile din literatura de specialitate tratează cazul general al suspensiilor solid-lichid şi mai puţin reologia coloranţilor [2-4].

Coloranţii de dispersie se caracterizează printr-o solubilitate foarte mică în apă. Din această cauză este necesar ca să fie uniform distribuiţi în baia de vopsire, astfel încît în timpul procesului să se epuizeze cît mai repede şi complet pe fibra textilă. Pentru a realiza acest lucru coloranţii de dispersie trebuie aduşi dintr-o stare greu solubilă, într-o formă de dispersie fină şi stabilă. Un colorant cu o bună dispersie fină are puţine particule grosiere, însă un larg spectru de particule fine şi foarte fine.

Proprietăţile reologice ale coloranţilor de dispersie depind de natura şi proprietăţile fazei continui şi a celei disperse de mărimea şi forma particulelor fazei disperse, de prezenţa unor aditivi şi de condiţiile hidrodinamice.

În această lucrare se face un studiu experimental privind influenţa diferiţilor factori asupra comportării reologice a coloranţilor de dispersie.

Partea experimentală

Determinările experimentale s-au făcut cu un reoviscozimetru tip RHEOTEST - RV_2, la care domeniul de variaţie a vitezei de forfecare a fost cuprins între 0 şi 1312 s^{-1}, în 24 trepte. Pe baza datelor experimentale s-a calculat tensiunea şi viteza de forfecare folosind constantele aparatului. Pentru studiul experimental s-au făcut diferite concentraţii de colorant Terocel albastru în apă. Temperatura de lucru a fost menţinută constantă cu ajutorul unui ultratermostat.

Prof.dr.ing.GHEORGHE CRISTIAN, Institutul Politehnic Iaşi. Facultatea de Chimie Industrială.
Ing.EUGENIA ŞICLOVAN, Laborator control furaje - Tulcea.
Ing. MARCELA STRATONE, Întreprinderea de Detergenţi DERO - Ploieşti.

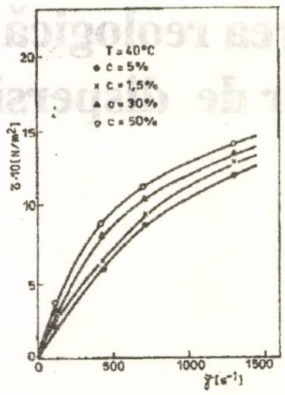


Fig.1 • Variaţia tensiunii de forfecare în funcţie de viteza de forfecare.

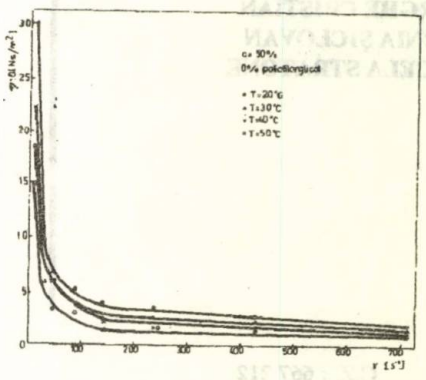


Fig.2 • Variaţia viscozităţii în funcţie de viteza de frecare.

Influenţa concentraţiei colorantului

Dintre factorii care influenţează comportarea reologică a suspensiilor solid-lichid o importanţă deosebită o are compoziţia şi concentraţia fazei disperse. Multă vreme concentraţia fazei disperse a fost considerată drept unica variabilă, care influenţează proprietăţile reologice ale suspensiei. Studiile experimentale au demonstrat faptul că forma particulelor, mărimea acestora şi distribuţia mărimii într-o suspensie dată au un efect marcant asupra viscozităţii suspensiei. Lucrările publicate în literatură evidenţiază abordări particulare, referitoare la suspensii diluate, concentrate, de particule sferice sau de altă formă.

Pentru determinările experimentale s-au realizat concentraţii de 5, 15, 30 şi 50% colorant în apă, din care s-au luat probe şi s-au introdus în reoviscozimetru. Din datele obţinute s-a calculat tensiunea de forfecare şi viscozitatea, funcţie de viteza de forfecare.

Rezultatele experimentale sînt reprezentate grafic sub forma variaţiei tensiunii de forfecare, funcţie de viteza de forfecare şi a viscozităţii, funcţie de viteza de forfecare, (fig. 1 şi 2).

Dacă se analizează curbele prezentate în figura 1 se constată că începînd din origine ele au o porţiune liniară, ceea ce arată o comportare newtoniană, urmată de porţiuni curbe, odată cu creşterea vitezei de forfecare, ceea ce denotă o comportare nenewtoniană de tip pseudoplastic. Pentru diferite concentraţii ale solidului, curbele de variaţie a tensiunii de forfecare sînt aproape paralele, deplasate spre tensiuni de forfecare mai mari, pe măsura creşterii concentraţiei colorantului de dispersie.

Din figura 2 se constată că viscozitatea se măreşte odată cu creşterea concentraţiei colorantului. Analizînd modul de variaţie a viscozităţii suspensiei funcţie de viteza de forfecare se constată că la viteze mici de forfecare viscozitatea scade foarte mult după care, la viteze mari, rămîne constantă. Acest lucru se poate explica pe baza faptului că particulele de colorant fin dispersate în lichid s-au orientat, astfel încît să opună o rezistenţă minimă la efortul de forfecare.

La temperatură constantă, cu cît este mai diluată suspensia cu atît va fi mai intensă agitaţia termică. De aceea efectul scăderii viscozităţii cu creşterea vitezei de forfecare este mai pronunţat la suspensii mai concentrate, în care gradul de orientare este mai mare. Cu creşterea gradientului de viteză viscozitatea scade pînă la o valoare dată, corespunzătoare orientării extreme a particulelor.

Influenţa temperaturii

Pentru studiul influenţei temperaturii asupra comportării reologice a colorantului de dispersie s-au făcut determinări experimentale la mai multe temperaturi şi concentraţii de colorant.

Rezultatele experimentale obţinute au fost prelucrate şi sînt prezentate grafic în figurile 3 şi 4.

O analiză a curbelor prezentate în figurile 3 şi 4 duce la concluzia că atît tensiunea de forfecare cît şi viscozitatea suspensiei scad odată cu creşterea temperaturii, iar comportarea de tip pseudoplastic se menţine în toate cazurile.

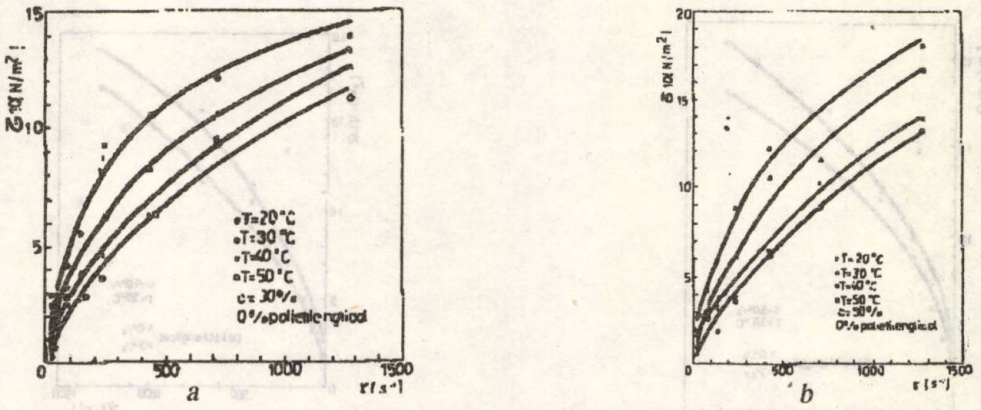


Fig. 3 - Variaţia tensiunii de forfecare în funcţie de viteza de forfecare :
a) $c = 30\%$; *b*) $c = 50\%$

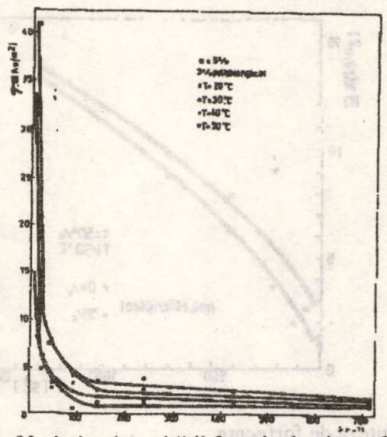


Fig. 4 - Variaţia viscozităţii funcţie de viteza de forfecare

Tabelul 1

ENERGIILE DE ACTIVARE A CURGERII

$\dot{\gamma}$, s^{-1}	$E_{\dot{\gamma}}$, kj/mol	E_τ, kj/mol	$E_\tau / E_{\dot{\gamma}}$
100	22,17	36,21	1,633
200	25,63	41,92	1,635
300	29,10	47,81	1,643
400	31,59	51,79	1,639

În general, odată cu creşterea temperaturii se intensifică mişcarea browniană, ceea ce împiedică formarea unei structuri orientate.

Studiile privind relaţia viscozitate - temperatură au arătat că viscozitatea unei suspensii poate fi reprezentată de o expresie de tip Arrhenius [5] ;

$$\eta = k_0 \cdot \exp \cdot \frac{E_{\dot{\gamma}}}{RT} \quad \text{şi} \quad \eta = k_0 \cdot \exp \cdot \frac{E_\tau}{RT} \qquad (1)$$

Logaritmarea celor două ecuaţii şi reprezentarea în coordonate semilogaritmice a variaţiei viscozităţii cu inversul temperaturii dă două drepte din panta cărora se determină energia de activare a curgerii la viteză de forfecare constantă $E_{\dot{\gamma}}$ şi la tensiune de forfecare constantă E_τ. Valoarea acestor energii este funcţie de natura solidului şi de interacţiunea acestuia cu solventul.

Prelucrarea datelor experimentale obţinute, în intervalul de temperatură 20 - 50^{0}C, a permis determinarea energiilor de activare a curgerii. Valorile calculate sînt prezentate în tabelul 1.

Din tabelul 1 se constată că raportul dintre cele două energii de activare rămîne aproximativ constant.

Influenţa concentraţiei stabilizatorului

Particulele de colorant, avînd densitate mai mare decît lichidul, care le înconjoară, vor fi supuse sedimentării, datorită forţei gravitaţionale. Pentru a diminua acest fenomen trebuie ca viscozitatea şi tixotropia să fie astfel alese, încît sedimentarea particulei să fie mult frînată. În acest caz se folosesc agenţi de stabilizare, care formează un înveliş protector în jurul peliculei de colorant, ceea ce împiedică o apropiere

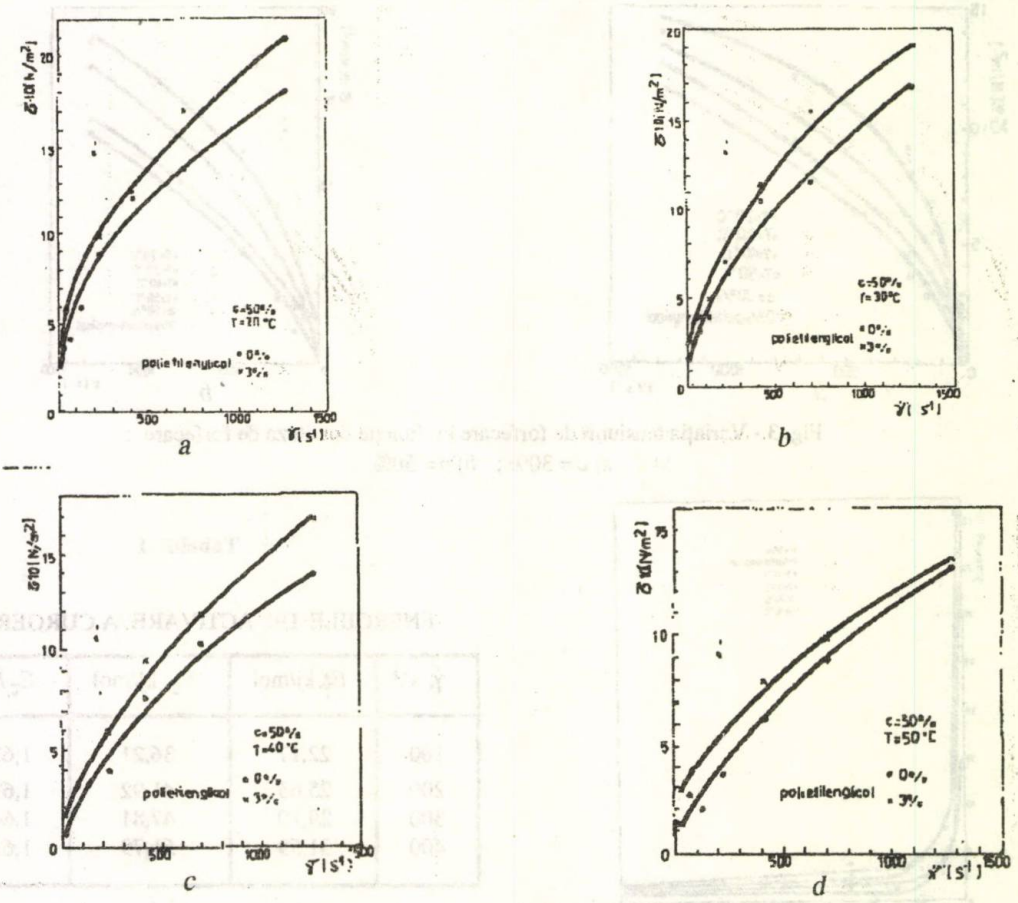


Fig.5 - Variaţia tensiunii în funcţie de viteza de forfecare
a) $T = 20^0C$; *b*) $T = 30^0C$; *c*) $T = 40^0C$; *d*) $T = 50^0C$.

reciprocă şi sedimentarea. Pe lîngă aceasta contribuie şi respingerea electrostatică a agentului de dispersie în timpul stabilizării. Din cauza adsorbţiei de anioni particulele de colorant au o încărcare slab negativă.

Găsirea unui optim între proprietăţile de viscozitate avantajoase şi cea mai scăzută sedimentare reprezintă una din problemele principale, care preocupă pe inginerii din industria vopsirii materialelor textile.

Pentru stabilizarea dispersiei de colorant s-a utilizat polietilenglicol. Influenţa stabilizatorului a fost studiată prin efectuarea de determinări experimentale la o concentraţie de 3%. Rezultatele experimentale au fost prelucrate şi sînt prezentate grafic în figura 5.

Din analiza curbelor prezentate în figura 5 se constată că prezenţa stabilizatorului influenţează reologia suspensiei de colorant, în sensul că pentru aceeaşi viteză de forfecare este necesară o tensiune de forfecare mai mare în cazul prezenţei stabilizatorului. Comportarea de tip pseudoplastic a suspensiei de colorant se menţine şi în prezenţa polietilenglicolului.

Interpretarea rezultatelor

Comportarea nenewtoniană poate fi descrisă cu ajutorul unor modele reologice elaborate pe baza teoriilor moleculare, sau pe cale semiempirică. În general, acestea sînt valabile pentru forfecarea simplă. În literatura de specialitate sînt date o serie de modele reologice, cu ajutorul cărora se poate descrie comportarea nenewtoniană [4,5].

Unul din cele mai simple modele a fost elaborat de Ostwald de Waele şi este întîlnit în literatură sub denumirea de legea puterii : $\tau = k \cdot \gamma^n$ (2)

Indicele de consistenţă, k, este independent de viteza de forfecare şi are dimensiunile unei viscozităţi. Prin logaritmarea ecuaţiei (2) şi reprezentarea în coordonate logaritmice (fig.6) s-a determinat indicele de

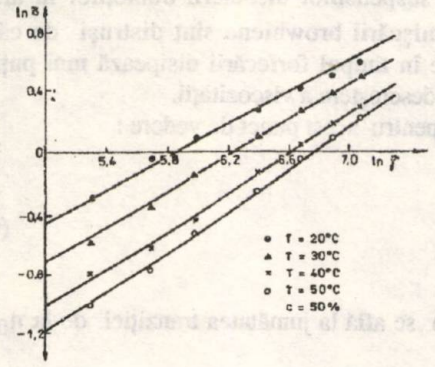


Fig.6. Determinarea indicelui de curgere

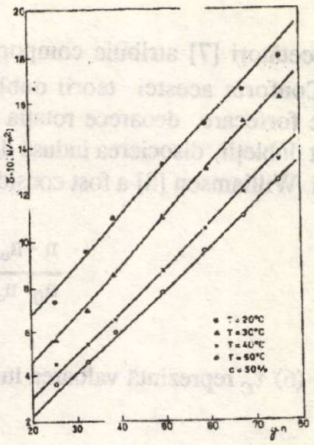


Fig.7. Determinarea indicelui de consistenţă

curgere. Valoarea acestuia este 0,61. Valoarea lui *n* obţinută a fost folosită în ecuaţia (2) pentru determinarea indicelui de consistenţă (fig.7). Pentru indicele de consistenţă s-a obţinut valoarea 0,201 la o concentraţie a colorantului de 50%.

Valoarea lui *n* obţinută prin prelucrarea datelor experimentale confirmă comportarea pseudoplastică a suspensiei formată din colorant de dispersie.

Majoritatea ecuaţiilor de curgere, care exprimă relaţia tensiune de forfecare funcţie de viteza de forfecare, au fost deduse pe baza datelor experimentale. S-au făcut şi încercări de deducere a acestor ecuaţii prin considerarea unor mecanisme de interacţiune.

În prezent este unanim acceptat că asupra particulelor aflate în suspensie acţionează şi alte forţe decît cele hidrodinamice. Aceste forţe includ forţele browniene, forţele Van der Waals şi forţele electrostatice, ce apar datorită încărcării electrice a particulelor.

Forţele browniene rezultă în urma ciocnirilor dezordonate dintre particulele solide şi moleculele fluidului, datorită agitaţiei termice.

Acţiunea forţelor electrovîscoase poate fi pusă în evidenţă, dacă se consideră o particulă de formă sferică încărcată electric şi înconjurată de un nor de ioni, a căror sarcini sînt predominant de semn opus celui al sarcinii particulei. Norul este format dintr-un strat limită imobil, la interior, şi un strat difuz, la exterior. Sarcina particulei şi sarcinile opuse din imediata vecinătate alcătuiesc un strat dublu de încărcare, care poate depozita energie la fel ca un condensator. În acelaşi timp sarcinile norului de ioni ecranează sarcina particulei şi reduce forţele de repulsie dintre particule.

Folosind un model cinetic, care implică formarea şi ruperea legăturilor dintre particule, Cross [6] a explicat comportarea pseudoplastică a sistemelor disperse şi a propus următoarea ecuaţie:

$$\frac{\eta - \eta_\infty}{\eta_0 - \eta_\infty} = 1 + \alpha\gamma^n \qquad \text{unde;} \quad \alpha = k_1/k_0 \tag{3}$$

Pentru obţinerea acestui model cinetic Cross a considerat că datorită mişcării browniene se formează legăturile dintre particule cu o constantă de viteză k_2. Constanta de viteză pentru ruperea legăturilor dintre particule este de forma; $k_0+k_1 \cdot \gamma^m$, în care termenul k_0 reprezintă contribuţia datorată mişcării browniene, iar termenul $k_1 \cdot \gamma^m$ corespunde vitezei de forfecare. Pentru multe suspensii termenul corespunzător mişcării browniene poate fi neglijat comparativ cu cel datorat forfecării şi în aceste condiţii ecuaţia (3) se reduce la forma :

$$(\eta - \eta\infty) = A \cdot \gamma^m \qquad \text{unde :} \qquad A = \eta_0/\alpha \tag{4}$$

Valoarea exponentului *m* variază funcţie de polidispersia mediului ; pentru o suspensie monodispersă *m* atinge valoarea limită 1.

Pentru viteze mici de forfecare, $\eta >> \eta_\infty$, comportarea sistemului poate fi descrisă de ecuaţia: $\eta = A \cdot \gamma^m$ (5)

Unii cercetători [7] atribuie comportarea pseudoplastică a suspensiilor disocierii dubleţilor în urma forfecării. Conform acestei teorii dubleţii formaţi datorită mişcării browniene sînt distruşi de către tensiunea de forfecare, deoarece rotaţia particulelor individuale în timpul forfecării disipează mai puţină energie decît dubleţii, disocierea indusă de forfecare determină o descreştere a viscozităţii.

Ecuaţia lui Williamson [8] a fost considerată ca reprezentativă pentru acest punct de vedere :

$$\frac{n - n_\infty}{n_0 - n_\infty} = \left(1 + \frac{\tau}{\tau_c} \right)^{-1} \qquad (6)$$

În ecuaţia (6) τ_c reprezintă valoarea lui τ pentru care (η-η_∞) se află la jumătatea tranziţiei de la η_0 la η_∞.

Studiile experimentale [2] au condus la concluzia că viteza de forfecare a mediului este un factor hotărîtor în comportarea reologică a suspensiilor, dar prezenţa particulelor solide măreşte viscozitatea într-o măsură, care descreşte cu creşterea vitezei de forfecare (fig. 2 şi 4). Se poate afirma că mecanismul răspunzător de comportarea pseudoplastică este datorat modului în care acţionează tensiunea de forfecare şi mişcarea browniană. La viteze mici de forfecare, determinantă este mişcarea browniană, iar la viteze de forfecare mai mari elementele de curgere se orientează treptat şi comportarea devine nenewtoniană.

Concluzii

Rezultatele experimentale privind reologia suspensiilor de colorant de tip Cotestren permit să se tragă concluzia că suspensia are o comportare nenewtoniană de tip pseudoplastic. Aceasta a fost evidenţiată la diferite concentraţii ale colorantului în apă şi la temperaturi diferite ale suspensiei.

Prezenţa în suspensie a polietilenglicolului, ca stabilizator, influenţează curgerea în sensul creşterii tensiunii de forfecare faţă de suspensiile fără stabilizator, la aceeaşi viteză de forfecare. Comportarea nenewtoniană de tip pseudoplastic a suspensiei de colorant se menţine şi în prezenţa stabilizatorului.

Notaţii

E_τ - energia de activare a curgerii la τ constant, kj/mol ; E_γ - energia de activare a curgerii la γ constant, kj/mol ; R - constanta universală a gazelor, kj/mol.K; T - temperatura, K; k - indice de consistenţă, Pa.s; n - indice de curgere; k_0, k_1, k_2 - constante; τ - tensiunea de forfecare, Pa; $\dot{\gamma}$ - viteza de forfecare, s^{-1}; η - viscozitatea, Pa.s; η_0 - viscozitatea la viteza de forfecare zero, Pa.s; η_∞- viscozitatea la viteza de forfecare foarte mare, Pa.s.

Bibliografie

1. FLORU, L., URSEANU, F., TĂRĂBĂŞANU, C., PALEA, R. şi URSEANU, F., Chimia şi tehnologia intermediarilor aromatici şi a coloranţilor organici, Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1980
2. TUDOSE, R.Z. şi MERICĂ, E., Mat. Plastice, **12**, nr.1, 1975, p.34
3. TUDOSE, R.Z., POPOVICI, L., NĂFORNIŢĂ, G., şi FARAON, C., Mat. Plast., **15**, nr.4, 1978, p.206
4. TUDOSE, R.Z., VOLINTIRU, T., ASANDEI, N., LUNGU, M., MERICĂ, E. şi IVAN, G., Reologia compuşilor macromoleculari. Reologia stării lichide, **II**, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1984.
5. TUDOSE, R.Z., Procese şi utilaje în industria de prelucrare a compuşilor macromoleculari, Ed.Tehnică, Bucureşti, 1976.
6. CROSS, M.M., J.Colloid Interface Sci., **33**, nr.1, 1970, p.30.
7. KRIEGER, J.M. şi DOUGHERTY, T.J., J.Trans. Soc. Rheology, **3**, 1959, p.137
8. WILLIAMSON, R.V., J.Rheology , **1**, 1930, p.283

Intrat în redacţie : 21 IX 1990

ION SEBE
DANIELA UNGUREANU

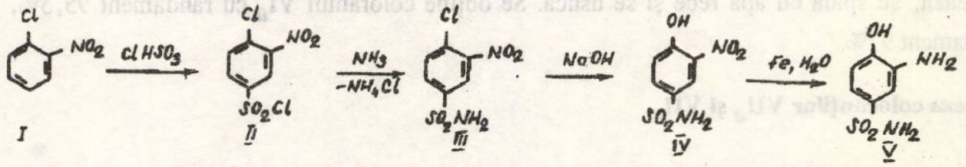
Sinteza şi aplicarea unor coloranţi azoici de dispersie metalocomplecşi

C.Z. : 668. 811

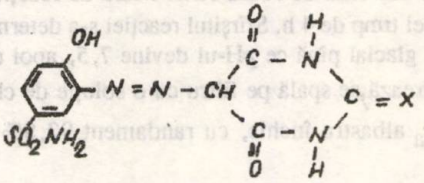
The synthesis of certain dispersion azo dyes, by coupling the diazonium salt of 2-aminophenol-4-sulphonamide with the barbituric and thiobarbituric acids is described. The dispersion dyes thus obtained were turned into metalocomplex azo dyes by complexing them with chromium, cobalt and copper salts. The dyes were characterized by thin layer chromatography and elementary chemical analysis and then applied on polyester, natural silk and leather supports. The preparation - , light - , ironing- and migration fastness were determined.

La obţinerea coloranţilor azoici de dispersie se folosesc cuplante de tip fenolic şi enolic pentru nuanţe galbene [1,2], arilide ale acidului BON pentru nuanţe de la portocaliu la roşu [3], iar cuplantele de tip aminic se folosesc pe scară mai largă [4-6]. În ceea ce priveşte componenta de diazotare pentru nuanţe de la portocaliu, roşu, brun, pînă la albastru şi violet se folosesc derivaţi de *para*-nitro anilină [6], mai rar fiind folosite, pînă în prezent, componente de diazotare cu grupe sulfonamidice. Printre coloranţii azoici de dispersie se cunosc şi coloranţi de dispersie complexabili, cu rezistenţe la lumină îmbunătăţite[7]. Complexarea se face cu săruri de metale bivalente ca nichel, cupru şi mangan. În scopul extinderii gamei de coloranţi de dispersie din această din urmă clasă, în această lucrare se descrie sinteza unor coloranţi utilizînd drept diazotantă 2-aminofenol-4-sulfonamida, iar cuplante acidul barbituric şi acidul tiobarbituric.

2-Aminofenol-4-sulfonamida se obţine conform datelor de literatură [8] după următoarea succesiune de reacţii:



Prin cuplarea sării de diazoniu a 2-aminofenol-4-sulfonamidei cu acid barbituric şi tiobarbituric se obţin coloranţii cu formula generală VI :

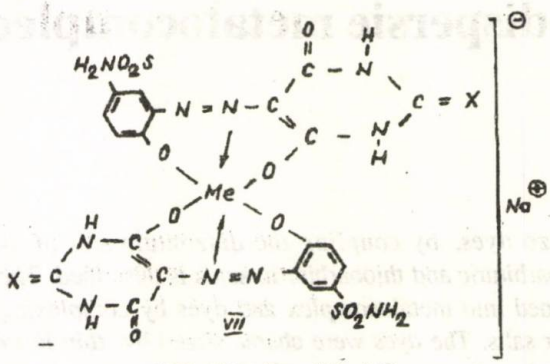


VI_a: X = 0

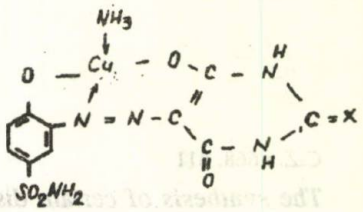
VI_b: X = SD

Conf.dr.ing.ION SEBE şi ing. DANIELA UNGUREANU, Institutul Politehnic - Bucureşti. Facultatea de Chimie Industrială.

Prin cromarea, cobaltarea şi cuprarea coloranţilor VI se obţin coloranţii complecşi de formulă VII, respectiv VIII.



VII



VIII

VII_a $X = O$ $Me = Cr$

VII_b $X = O$ $Me = Co$

VII_c $X = S$ $Me = Cr$

VII_d $X = S$ $Me = Co$

VIII_a $X = O$

VIII_b $X = S$

Sinteza 2-aminofenol-4-sulfonamidei

S-a efectuat conform datelor de literatură [8].

Sinteza coloranţilor VI

Diazotarea 2-aminofenol-4-sulfonamidei s-a efectuat în maniera uzual cunoscută, cu soluţie de nitrit de sodiu de concentraţie 30%.

Cuplarea. Se dizolvă 0,155 moli acid barbituric, respectiv tiobarbituric, în 30 ml soluţie hidroxid de sodiu 5% şi se adaugă prin picurare la 0–5^{0}C, sub agitare continuă peste soluţia sării de diazoniu (0,155 moli) în timp de jumătate de oră menţinînd *p*H-ul la valoarea 5. Menţinerea *p*H-ului se face prin corectare cu soluţie de hidroxid de sodiu sau acid clorhidric. Se formează un precipitat galben, respectiv oranj. Masa de reacţie se menţine sub agitare încă 1,5 h la 0-5^{0}C şi *p*H 5 pentru definitivarea reacţiei. Precipitatul obţinut se filtrează, se spală cu apă rece şi se usucă. Se obţine colorantul VI_a cu randament 95,5%, iar VI_b cu randament 97%.

Sinteza coloranţilor VII_a şi VII_c

Se suspendă 0,05 moli colorant VI_a respectiv VI_b în 500 ml apă, la 60^{0}C, sub agitare, apoi se adaugă o soluţie de cromosalicilat de sodiu şi potasiu care conţine 0,7 atomi gram de crom, preparată conform datelor de literatură [9] şi 15 ml soluţie hidroxid de sodiu 32%. Masa de reacţie este apoi încălzită la reflux sub agitare pentru definitivarea reacţiei timp de 4 h. Sfîrşitul reacţiei s-a determinat cromatografic. Final masa de reacţie se tratează cu acid acetic glacial pînă ce *p*H-ul devine 7,5, apoi cu o soluţie saturată de clorură de sodiu. Se răceşte la 25^{0}C, se filtrează, se spală pe filtru cu o soluţie de clorură de sodiu 5% şi se usucă la 80^{0}C. Se obţine colorantul VII_a albastru închis, cu randament 92,8% şi colorantul VII_c verde închis, randament 85,3%.

Sinteza coloranţilor VII_b şi VII_d

Se suspendă 0,05 moli colorant VI_a respectiv VI_b în 400 ml apă şi se amestecă cu o soluţie 0,2 molal hidroxid de sodiu. Se adaugă apoi treptat sub agitare energică, o soluţie fierbinte (70^{0}C) preparată prin dizolvarea în 500 ml apă a 0,275 moli $CoSO_4 \cdot 7H_2O$, barbotînd concomitent aer în masa de reacţie. După

încă o oră de agitare la 80°C, se filtrează soluţia de cobalto-complex de insolubile, iar filtratul se salifiază cu clorură de sodiu. După răcire, filtrare şi uscare la 70°C rezultă colorantul VII_b albastru deschis, cu randament 94,8% şi respectiv colorantul VII_d verde smarald cu randament 92,8%

Sinteza coloranţilor VIII

Se prepară o soluţie cuproamoniacală prin amestecarea unei soluţii formată din 0,1 moli $CuSO_4.5H_2O$ în 150 ml apă cu 55 ml soluţie de amoniac 25%.

Se suspendă sub agitare 0,05 moli colorant VI_a respectiv VI_b în 500 ml apă caldă, peste care se adaugă soluţia cuproamoniacală, se încălzeşte amestecul la 70°C şi se menţine la această temperatură, sub agitare, 10 h. Sfîrşitul reacţiei se determină cromatografic. După terminarea reacţiei se adaugă clorură de sodiu şi după agitare, răcire, la 20°C, filtrare şi uscare la 80°C se obţine colorantul VIII_a de culoare brună cu randament 86% şi colorantul VIII_b brun-roşcat cu randament 95%.

Vopsirea cu coloranţii VI-VIII

Coloranţii VI_a şi VI_b au fost aplicaţi pe fibre poliesterice după metoda uzuală de vopsire a acestora cu coloranţi de dispersie la 90-100°C şi uşoară presiune [10]. Cu coloranţii VII_{a-d} s-au vopsit ţesături de mătase naturală, iar colorantul VIII a fost folosit la vopsirea unor eşantioane din piele.

Analiza compuşilor sintetizaţi

Puritatea coloranţilor a fost verificată prin cromatografie pe hîrtie prin dizolvarea coloranţilor în apă uşor alcalinizată, folosind ca eluent amestecul n-butanol , acid formic, apă în raport volumetric 5:1:2.

Pentru 2-aminofenol-4-sulfonamidă şi coloranţii VI_a şi VI_b, s-a efectuat analiza elementară cu un analizor automat tip Carlo Erba şi s-au obţinut rezultatele din tabelul 1.

Pentru compuşii VII şi VIII s-a efectuat dozarea Cr, Co şi Cu, utilizînd metoda G.Spacu, iar rezultatele sînt prezentate în tabelul 1.

Structura compusului V a fost verificată prin spectroscopie RMN. Spectrul a fost efectuat la un spectrometru RMN JEOL, 60 MHz în hexadeuterodimetilsulfoxid utilizînd tetrametilsilanul ca standard intern. Spectrul prezintă un singlet la σ =2,6 p.p.m caracteristic protonului hidroxilic, doi singleţi la σ=3,61 p.p.m şi respectiv σ=5,87 p.p.m corespunzători grupei amino legată de nucleul aromatic şi respectiv celei din grupa sulfonamidă. La σ= 7,41 p.p.m apare un multiplet caracteristic nucleului aromatic.

Structura complecşilor obţinuţi a fost atribuită pe următoarele considerente. Ionii de Cr^{3+} şi Co^{3+} , avînd numărul de coordinaţie 6, pot forma în funcţie de *p*H două tipuri de complecşi cu azocompuşii tridentaţi : complecşi 1:1 în mediu acid şi 1:2 în mediu alcalin [9]. Rezultatele analizei chimice elementare (tabelul 1) a coloranţilor complecşi VII_{a-d} obţinuţi în mediu alcalin, confirmă structurile de complecşi 1:2. Coloranţii

Tabelul 1

ANALIZA ELEMENTARĂ CANTITATIVĂ A COMPUŞILOR V, VI_{a-b}, VII_{a-d}, VIII_{a-b}

Compus	C% c	C% g	H% c	H% g	Me% c	Me% g	N% c	N% g	S% c	S% g
V	38,29	38,28	4,25	4,20	-	-	14,89	14,85	17,02	17,12
VI_a	36,69	36,73	2,75	2,64	-	-	21,40	21,42	9,78	9,75
VI_b	34,98	34,95	2,62	2,58	-	-	20,48	20,50	18,65	18,60
VII_a	-	-	-	-	7,17	7,20	-	-	-	-
VII_b	-	-	-	-	8,06	8,08	-	-	-	-
VII_c	-	-	-	-	7,01	7,03	-	-	-	-
VII_d	-	-	-	-	7,88	7,90	-	-	-	-
VIII_a	-	-	-	-	15,38	15,36	-	-	-	-
VIII_b	-	-	-	-	14,81	14,80	-	-	-	-

Tabelul 2

REZISTENŢELE LA CEDARE, LUMINĂ, TRANSPIRAŢIE ŞI CĂLCAT ALE COLORANŢILOR VI, VII şi VIII ÎN SCARA GRI

Colorant	R_{cedare}	$R_{lumină}$	$R_{transpiraţie\ alcalină}$	$R_{transpiraţie\ acidă}$	$R_{călcat}$	
					uscat	umed
VI_a	4	1	3	4	5	4
VI_b	5	1	3	4	5	4
VII_a	4	3	4	5	5	5
VII_b	4	5	4	5	5	5
VII_c	4	4	5	5	5	5
VII_d	4	6	5	5	5	5
VIII_a	-	5	-	-	-	-
VIII_b	-	6	-	-	-	-

azoici tridentaţi, fără grupe sulfonice în moleculă, formează cu ionii de Cu^{2+} complecşi 1:1; prin aceasta sînt satisfăcute trei din cele patru legături posibile cu ionul metalic, cea de a patra legătură fiind satisfăcută de ligand [9]. Analiza elementară a complecşilor VIII confirmă structura lor de complecşi 1:1. S-au efectuat determinări privind rezistenţele coloranţilor, iar rezultatele sînt trecute în tabelul 2. Evaluarea cedării de colorant VI_a şi VI_b a fost efectuată pe o probă compusă din ţesătură din fibre poliesterice nevopsite, vopsite şi ţesătură din vîscoză nevopsită. Evaluarea cedării de coloranţi VII_{a-d} a fost efectuată pe o probă compusă din mătase naturală nevopsită, vopsită şi bumbac nevopsit. Determinarea rezistenţei la transpiraţie s-a făcut pe o probă imersată într-o soluţie care conţine 5 g/l NaCl, 5g/l $NaHPO_4 \cdot 12\ H_2O$ şi 0,5 g/l monoclorhidrat de histidină.

Determinările s-au efectuat la pH 8,4 şi 5,5. Rezistenţele la lumina lămpii cu xenon au fost efectuate conform STAS 8446-79.

Concluzii

a.Coloranţii VI_a şi VI_b se pot obţine cu materii prime relativ accesibile, etapele sintezei decurgînd cu randamente bune, iar compuşii obţinuţi se prezintă ca produşi unitari cu purităţi avansate, dar rezistenţe slabe la lumină.

b. Vopsirile efectuate cu coloranţii VII_b, VII_d, VIII_a, VIII_b prezintă nuanţe variabile şi rezistenţe bune, ceea ce atestă utilizarea lor practică.

Bibliografie

1. SARTORI, F.M., Brevet Franţa, nr.1.396.700, 1965.
2. WOLFRUM, G., KMOBLOCH, W. şi GOLD, H., Brevet Anglia, nr.1.117.588, 1988.
3. CONOU, K., Jpn. Kakai Tokhyo Koho, Brevet Japonia, nr.163.946, 1983.
4. KRUCHWBERG, W., Brevet Anglia, 1.922.169, 1968.
5. Mitsui Chemical Industry Co. Ltd, Brevet Anglia, nr.1.019782, 1966.
6. GROEBHE, W., MUELLER, C. şi WHRLI, W., Brevet Franţa, nr.1.513.947, 1968.
7. SEBE, I. şi TURCU, I., Industria Uşoară, 1, 1988, p.254.
8. SANIELEVICI, H. şi FLORU, L., Sinteza intermediarilor aromatici şi a coloranţilor, Ed.Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1971, p.216.
9. SANIELEVICI, H. şi URSEANU, F., Sinteze şi coloranţi azoici, Ed.Tehnică, Bucureşti, 2, 1987, p.95.
10. GRINDEA, M., GRIGORIU, A., HANGANU, A. şi PUŞCAŞ, E., Tehnologia Chimică Textilă, Ed.Tehnică, Bucureşti, 1981, p.511.

Intrat în redacţie : 27 II 1990

NICOLAE BONCIOCAT

Metodă şi electrod-sumă pentru determinarea concentraţiei totale de ioni liberi din soluţii

VI. Expresia generală a tensiunii electrice de difuziune şi particularizarea ei în expresiile principalelor tensiuni electrice de electrod.

C.Z. : 541.135

A theoretical analysis of the electrode reactions in reversible conditions, and of the ionic transport processes in open circuit conditions, shows that there are two types of physical processes obeying the same basic thermodynamic equation. Consequently, concepts as "electrode", "electrode reaction", chemical and electrochemical affinity of an electrode reaction", which have well known meanings for the first type of processes, must apply to the second type of processes too. The problem is how to extend their meanings, and it is solved in the first part of the paper. Further more, in the second part of the paper, different equivalent forms of this basic thermodynamic equation are obtained, one of them being the integrated equivalent form giving the general expression of the diffusion electric tension. Finally, one demonstrates that by particularizing this expression one may get to : the electric tension of a conductivity electrode, the electric tensions of the interfaces between two miscible (respectively immiscible) electrolytic solutions, the mixed potential of a redox multielectrode, the Nernst formula, and the Goldman, Hodkin, Katz formula giving the rest potential of a biological membrane.

În lucrări anterioare [1-6], s-a elaborat un electrod principial nou, denumit electrod-sumă (sau de conductivitate) teoretic, reprezentat prin ansamblul :

soluţie specială // soluţie de determinat (χ) (1)

şi avînd proprietatea că tensiunea sa electrică (i. e., tensiunea electrică de difuziune g_D) depinde nernstian de conductivitatea χ, cu o pantă determinată doar de compoziţia soluţiei speciale. În aceleaşi lucrări, s-a înţeles prin electrod de conductivitate practic, lanţul electrochimic :

electrod intern de referinţă / soluţie specială // soluţie de determinat (2)

a cărui tensiune electrică g reproduce, abstracţie de un factor constant, tensiunea electrică g_D a electrodului de conductivitate teoretic (1), întrucît $g = g_R + g_D$.

În lucrarea [4], s-a dedus o nouă expresie a tensiunii electrice de difuziune g_D, care conţine, pe lîngă termenul clasic Henderson [7-9], încă doi termeni, ce evidenţiază separat contribuţiile gradienţilor de

Dr.ing.NICOLAE BONCIOCAT, Institutul de Energetică Chimică şi Biochimică - Bucureşti.

mobillităţi, respectiv de potenţiale chimice standard, ale ionilor, prin graniţa de fază :

$$g_D = \frac{RT}{F}\frac{\beta^*_{II} - \beta^*_I}{\beta_{II} - \beta_I} \ln \frac{\beta_{II}}{\beta_I} - \frac{RT}{F} \sum_k \frac{1}{z_k} \int_0^1 t_k(x) d\ln u_k(x) + \frac{1}{F} \sum_k \frac{1}{z_k} \int_0^1 t_k(x) d\mu^0_k \qquad (3)$$

x reprezintă fracţia de amestecare Henderson [7-9] a celor două soluţii electrolitice puse în contact (I//II) şi are semnificaţia : într-un ml de amestec, x ml sînt din soluţia II şi $1 - x$ ml din soluţia I. Mărimile β, β^* sînt definite prin [10, 11] :

$$\beta = \sum_k c_k u_k \; ; \qquad \beta^* = \sum_k c_k u_k / z_k \qquad (3')$$

unde u_k, c_k şi z_k reprezintă mobilitatea relativă (Ω^{-1} cm^2 ech^{-1}), concentraţia (ech/l) şi valenţa algebrică a speciei ionice k. În fine, t_k şi μ^0_k sînt numărul de transport Hittorf, definit prin $t_k = c_k u_k / \Sigma c_k u_k$ respectiv potenţialul chimic standard, corelat cu potenţialul chimic μ_k şi activitatea a_k prin bine cunoscuta relaţie $\mu_k = \mu^0_k + RT \ln a_k$.

Formula (3) s-a obţinut prin integrarea expresiei termodinamice a unei tensiuni electrice elementare de difuziune [12] :

$$dg_D = \frac{1}{F} \sum_k (t_k / z_k) d\mu_k \qquad (4)$$

folosind următoarele ipoteze cu privire la modul în care variază mărimile c_k, a_k, u_k prin graniţa de fază :

$$c_k(x) = c_k^I + (c_k^{II} - c_k^I)\, x \qquad (5)$$

$$d\, a_k(x) / a_k(x) = d\, c_k / c_k(x) \qquad (5')$$

$$c_k(x)\, u_k(x) = c_k^I u_k^I + (c_k^{II} u_k^{II} - c_k^I u_k^I)\tau(x) \qquad (5'')$$

funcţia $\tau(x)$ putînd fi orice funcţie continuă, care satisface condiţiile bilocale :

$$\tau(0) = 0 \; ; \; \tau(1) = 1 \qquad (5''')$$

Se menţionează că primul termen din formula (3) reprezintă formula clasică Henderson (scrisă însă cu ajutorul mărimilor globale β, β^*) şi că pentru deducerea ei se folosesc ipotezele (5, 5'), împreună cu ipotezele :

$$u_k(x) = \text{const} \qquad (6)$$

$$\mu^0_k(x) = \text{const} \qquad (6')$$

Prin urmare, formula (3) reprezintă o extindere a formulei Henderson cu un pronunţat caracter de generalitate, întrucît pentru deducerea ei s-a renunţat total la ipoteza restrictivă (6'), iar cealaltă ipoteză restrictivă(6) s-a înlocuit cu ipoteza mult mai generală (5"), în care restricţia rămasă provine doar din faptul că funcţia $\tau(x)$ este aceeaşi indiferent de natura speciei ionice k.

Toate aplicaţiile electroanalitice ale electrozilor de conductivitate prezentate în lucrările [1-6] au fost fundamentate teoretic cu ajutorul formulei (3). Prin urmare, aceste aplicaţii sînt cu atît mai corecte cu cît se referă la situaţii, în care erorile introduse prin folosirea formulei (3) sînt mai mici. Este deci important să se obţină o formulă riguroasă a tensiunii electrice de difuziune g_D şi să se stabilească condiţiile în care această formulă se particularizează în formula (3).

În această lucrare se deduce - tot prin integrarea ecuaţiei (4) - o astfel de formulă, folosind în locul ipotezelor (5, 5", 6, 6') relaţii riguros valabile şi menţinînd doar ipoteza (5'), care pentru soluţii diluate este şi ea practic corectă. După cum se va vedea, în anumite condiţii, care sînt în mare măsură satisfăcute în

cazul electrozilor de conductivitate, această formulă generală se particularizează în formula (3), fapt care demonstrează corectitudinea suportului teoretic al electrozilor de conductivitate şi prin aceasta şi a metodelor electroanalitice elaborate cu ajutorul lor. În fine, se mai arată în lucrare că prin particularizări adecvate ale expresiei generale a tensiunii electrice de difuziune se regăsesc expresiile principalelor tensiuni electrice de electrod, cum ar fi, de exemplu, formula Nernst, sau formula potenţialului mixt. Faptul pare paradoxal la prima vedere, întrucît o tensiune electrică de difuziune se referă la interfeţe prin care transportul de sarcini electrice este asigurat prin difuziunea unor purtători ionici, cîtă vreme o tensiune de "electrod în semn clasic" se referă la interfeţe prin care transportul curentului se realizează prin tunelarea electronilor prin bariera energetică a interfeţei. Un merit deosebit al lucrării de faţă îl constituie, şi rezolvarea acestui paradox, care, se anticipează, că s-a bazat pe o înţelegere mai adîncă a semnificaţiei uneia dintre noţiunile de bază ale termodinamicii electrochimice, anume a celei de afinitate electrochimică a unei reacţii de electrod; a rezultat că această noţiune se poate aplica şi proceselor de transport ale ionilor prin interfeţele dintre soluţii elecrtrolitice diferite, deoarece şi aceste procese pot fi " descrise formal " prin reacţii electrochimice în care reactanţii şi produşii sînt speciile ionice solvatate, iar transformarea unei " specii ionice reactant " în "specia ionică produs " corespunzătoare, are loc prin modificarea învelişului de solvatare odată cu schimbarea poziţiei centrului speciei , ionice. Prin aceasta nu numai că se demonstrează justeţea extinderii noţiunii clasice de electrod şi la ansamblul a două soluţii electrolitice diferite - cum s-a făcuţ în toate lucrările precedente [1-6] referitoare la "electrozii de conductivitate", dar se conferă formulei generale deduse pentru tensiunea electrică de difuziune un rol aparte în termodinamica electrochimică.

Interpretarea proceselor de electrod reversibile şi a proceselor de transport ale ionilor în circuit deschis ca două procese fizice particulare care respectă aceeaşi relaţie termodinamică de bază

După cum se ştie, ecuaţia, care reuneşte cele două principii ale termodinamicii proceselor reversibile, este:

$$dU = TdS - PdV + \delta L_{rev} \qquad (7)$$

unde dU, dS reprezintă variaţiile energiei interne, respectiv entropiei sistemului, $-PdV$ lucrul de volum, iar δL_{rev} lucrul util (altul decît cel de volum) efectuat în condiţii reversibile. Folosind entalpia liberă $G = U + PV - TS$, rezultă uşor din (7) :

$$(dG)_{T,P} = (\delta L)_{T,P,rev} \qquad (8)$$

relaţie, care exprimă faptul că lucrul util (altul decît cel de volum) efectuat la T şi P constante, în condiţii reversibile, este egal cu variaţia entalpiei libere a sistemului la T şi P constante.

Se aplică relaţia (8) la un caz particular de proces fizic, anume cel al unei reacţii de electrod, cum ar fi :

$$Zn \rightleftharpoons Zn^{2+} + 2\,e \qquad (9)$$

Se obţine :

$$(dG)_{T,P} = (\Delta G)_{T,P}\, d\xi \qquad (10)$$

unde ξ reprezintă gradul de avansare al reacţiei, iar entalpia liberă de reacţie $(\Delta G)_{T,P}$ este definită prin :

$$(\Delta G)_{T,P} = \Sigma \upsilon_i \mu_i \qquad (10')$$

în care μ_i reprezintă potenţialul chimic al speciei i participante la reacţie, iar coeficienţii stoichiometrici ν_i sînt pozitivi pentru produşi şi negativi pentru reactanţi.

Lucrul electric implicat în trecerea sarcinii $nF d\xi$ prin interfaţă este :

$$(\delta L_{electric})_{T,P,rev} = (\Delta L_{electric})_{T,P,rev} d\xi \qquad (11)$$

în care :

$$(\Delta L_{electric})_{T,P,rev} = nF\,(\Phi_{Me} - \Phi_{electrolit})_{T,P,rev} \qquad (11')$$

diferenţa dintre potenţialele Galvani interne ale metalului, respectiv electrolitului, reprezentînd tensiunea electrică $g = \emptyset_{Me} - \emptyset_{electrolit}$ a interfeţei. Urmează astfel :

$$(\Delta L_{electric})_{T,P,rev} = n F g_{rev} \qquad (11'')$$

unde, pentru simplificare, nu se mai specifică şi pentru tensiunea electrică g menţinerea constantă a temperaturii şi presiunii. În continuare, folosind relaţiile (10-11''), relaţia(8) se transformă în ecuaţia :

$$A + nF g_{rev} = 0 \qquad (12)$$

unde A reprezintă afinitatea chimică a reacţiei de electrod :

$$A = -(\Delta G)_{T,P} = -\Sigma \upsilon_i \mu_i \qquad (12')$$

Cît priveşte sarcina nF transportată de reacţie, este uşor de arătat că n poate fi exprimat în unul din următoarele două moduri :

$$n = \sum_{i,electrolit} \upsilon_i z_i = - \sum_{i,Me} \upsilon_i z_i \qquad (13)$$

De exemplu, în cazul reacţiei (9) :

$$\upsilon_{Zn} = -1 \; ; \; \upsilon_{Zn^{2+}} = 1 \; ; \; \upsilon_e = 2 \; ; \; z_{Zn} = 0 \; ; \; z_e = -1$$

şi deci :

$$n = 1 \times 2 = -[(-1)x0 + 2x(-1)] = 2$$

Folosind relaţiile (12', 13) şi explicitînd pe g_{rev}, ecuaţia(12) se transformă în ecuaţia :

$$\tilde{A}_{rev} = 0 \qquad (14)$$

unde $\tilde{A}$ reprezintă afinitatea electrochimică a reacţiei de electrod, definită prin :

$$\tilde{A} = -\Sigma \nu_i \tilde{\mu}_i \qquad (14')$$

$\tilde{\mu}_i$ fiind potenţialul electrochimic al speciei i participante la reacţie, mărime dată de binecunoscuta relaţie $\tilde{\mu}_i = \mu_i + z_i \emptyset_i$, în care $\emptyset_i$ este potenţialul Galvani intern al fazei în care se găseşte specia i .

Prin, urmare, ecuaţiile (12) şi (14) reprezintă exprimări echivalente ale relaţiei termodinamice de bază (8), pentru cazul în care procesul fizic este o reacţie de electrod. Cu alte cuvinte, atît ecuaţia (12), cît şi ecuaţia(14), exprimă condiţia de echilibru (la T şi P constante) a unei reacţii de electrod.

Pentru amănunte privind afinitatea chimică şi afinitatea electrochimică a unei reacţii de electrod, se indică cîteva dintre lucrările de specialitate [13-18].

Se consideră cazul unui proces ireversibil, cînd, după cum se ştie, variaţia de entropie dS are doi termeni: :

$$dS = d_e S + d_i S \qquad (15)$$

primul reprezentînd variaţia de entropie de pe urma schimbului de căldură dintre sistem şi mediul înconjurător, care poate fi pozitivă, nulă sau negativă, iar cel de al doilea variaţia de entropie datorată desfăşurării unor procese ireversibile în sistem, care nu poate fi decît pozitivă. Formularea locală a principiului II al termodinamicii constituie principiul de bază al termodinamicii proceselor ireversibile şi el afirmă că relaţia(15) este valabilă pentru orice element de volum din sistem. Scriind atunci relaţia(15) pentru unitatea de timp şi unitatea de volum din dreptul unui loc arbitrar din sistem, se obţine ecuaţia de continuitate a entropiei :

$$\rho \frac{\partial S}{\partial t} = - \operatorname{div} \vec{J_S} + \delta \qquad (16)$$

în care mărimile, care apar, se schimbă odată cu poziţia punctului considerat în sistem şi reprezintă : S entropia unităţii de masă, ρ- densitatea, $\vec{J}_S$ - vectorul fluxului de entropie şi σ - sursa de entropie, ultima exprimînd producţia de entropie în unitatea de timp şi unitatea de volum din jurul punctului considerat. Semnul minus din ecuaţia (16) apare deoarece $d_e S = \delta Q_{el}/T$ este negativă cînd volumul unitar cedează căldura elementară δQ_{el} spre exteriorul său, deci cînd div $\vec{J}_S$ este pozitivă. Ecuaţia de continuitate (16) joacă rolul principal în tratarea unei probleme prin metodele termodinamicii ireversibile, întrucît permite obţinerea expresiei vectorului $\vec{J}_S$ şi, ceea ce este mai important, a sursei de entropie. Pentru aceasta se exprimă mărimea ρ (∂S/∂t) sub forma sumei a doi termeni scalari, dintre care primul să fie divergenţa cu semn schimbat a unui anumit vector. Se pleacă, de obicei, de la ecuaţia Gibbs din termodinamica clasică [19], exprimîndu-se termenii care intervin în ea în acord cu problema luată în studiu. În termodinamica proceselor ireversibile se admite ca postulat că ecuaţia Gibbs se poate aplica şi la studiul proceselor ireversibile [20].

Trecînd peste amănunte, care oricum nu formează obiectul lucrării prezente, se menţionează că în excelenta lucrare de sinteză publicată de J.N.Agar [21] se arată că procesele ireversibile ce se desfăşoară de-a lungul unei singure direcţii (z) satisfac relaţia :

$$T\sigma dz = \sum_{k=0}^{n} X_k J_k + X_S J_S \qquad (17)$$

în care J_k, J_S sînt densităţile de fluxuri corespunzătoare speciilor k (solventul este considerat specia k=0), respectiv entropiei, iar X_k, X_S - forţe termodinamice definite prin :

$$X_k = -\,d(\mu_k + \Omega_k)\,;\; X_S = -\,dT \qquad (17')$$

unde Ω_k se referă la specia k şi reprezintă potenţialul forţelor de altă natură decît cele care produc un lucru de volum, e.g., $\Omega_k = z_k F\Phi$ pentru o forţă de natură electrostatică. În aceeaşi lucrare [21] se arată că relaţia (17) nu depinde de sistemul de referinţă ales şi că forţele termodinamice X_k rămîn neschimbate la trecerea de la un sistem de referinţă la altul. Din acest motiv este de preferat sistemul Hittorf (legat de solventul în mişcare), căci în raport cu el $J_0^H = 0$. Încît :

$$T\sigma dz = \sum_{k=1}^{n} X_k J_k^H + X_S J_S^H \qquad (18)$$

Sistemul Hittorf mai are şi avantajul că în raport cu el, atît X_k, X_S, cît şi J_k^H, J_S^H, devin liniar idependente [21].

Se pot folosi atunci exprimările :

$$J_k^H = \sum_{j=1}^{S} L_{kj}^H X_j,\ (k=1,\ldots,n,\ S) \qquad (19)$$

$$L_{kj}^H = L_{jk}^H \qquad (19')$$

ale modelului liniar al termodinamicii proceselor ireversibile, care admite ca postulat că fluxurile J_k^H

lepind liniar de forţele termodinamice X_j, coeficienţii fenomenologici $L_{kj}{}^H$ satisfăcînd relaţiile de eciprocitate Onsager [21]. Ecuaţiile fenomenologice (19) şi relaţiile Onsager (19'), conduc uşor la relaţia :

$$\sum_{k=1}^{S} J_k{}^H \, dX_k = \sum_{k=1}^{S} X_k \, dJ_k{}^H \tag{20}$$

şi prin urmare :

$$(T\,d\sigma)dz = 2 \sum_{k=1}^{S} J_k{}^H \, dX_k = 2 \sum_{k=1}^{S} X_k \, dJ_k{}^H \tag{21}$$

În continuare se analizează un alt caz particular de procese fizice, anume cele de transport ale ionilor în circuit deschis (i.e., sub un curent ionic total egal cu zero). În acest caz Ω_k se referă la forţe de natură electrostatică, pentru care, după cum s-a menţionat deja, $\Omega_k = z_k F \emptyset$. Fie că se modifică cîmpul electric $\vec{E} = -$ grad $\emptyset$ cu o cantitate $d\vec{E}$, fără a schimba însă ceilalţi gradienţi. O astfel de situaţie se realizează, pentru o scurtă perioadă de timp, atunci cînd se măsoară tensiunea electrică de difuziune. Într-adevăr, în timpul unei astfel de măsurători, ca urmare a modificării foarte mici a cîmpului electric $\vec{E}$ din interiorul graniţei de difuziune, se induc schimbări foarte mici ale vitezelor proceselor de transport ionic şi prin aceasta curentul ionic total, iniţial egal cu zero, capătă o valoare dI diferită de zero, dar foarte mică. Cantitatea de electricitate $dI\,dt$, care trece prin graniţa de difuziune, poate fi considerată deci suficient de mică pentru a nu atrage după sine modificări ale concentraţiilor ionilor prin graniţa de difuziune şi în consecinţă nici a potenţialelor chimice μ_k. Variaţiile forţelor termodinamice vor fi atunci :

$$dX_k = -\,d^2\Omega_k = -\,z_k F \frac{d^2\phi}{dx^2} (dx)^2 \; ; \; dX_S = 0 \tag{22}$$

şi în continuare :

$$(T d\sigma)dz = 2 \sum_{k=1}^{S} X_k \, dJ_k{}^S = -\,2 \Big(\sum_{k=1}^{n} J_k{}^H z_k \Big) F \frac{d^2\phi}{dx^2} (dx)^2 \tag{23}$$

Cum curentul net iniţial este nul, rezultă :

$$\sum_{k=1}^{n} J_k{}^H z_k = 0 \tag{23'}$$

şi în definitiv :

$$(T d\sigma)\, dz = 0 \tag{24}$$

În continuare, $d\sigma = 0$ şi prin urmare modificarea cîmpului electric $\vec{E}$ cu $d\vec{E}$ nu produce entropie suplimentară, adică procesul suplimentar produs de către această modificare poate fi considerat cvasireversibil. Urmează atunci că relaţia termodinamică(8) poate fi folosită şi în cazul acestui proces suplimentar, pentru a corela lucrul electric implicat în transportul (la T şi P constante) cantităţii de

electricitate $dI dt$ - de-a lungul unei căderi de potenţal elementare din interiorul stratului de difuziune - de variaţia de entalpie liberă ce însoţeşte acest transport :

$$(dG)_{T,P} = (L_{\text{electric}})_{T,P,I=0} \tag{25}$$

Evident, relaţia termodinamică(8) - în care lucrul util elementar, altul decît cel de volum, este cel electric - reprezintă un caz particular al relaţiei (25), în sensul că se referă la o situaţie particulară de curent net egal cu zero, anume cea de echilibru :

$$(dG)_{T,P} = (\delta L_{\text{electric}})_{T,P,\text{rev}} \tag{25'}$$

Rezultă astfel că relaţia (25) reprezintă relaţia termodinamică de bază de care ascultă ambele procese fizice analizate : cele de electrod reversibile (i.e., decurgînd la echilibru) şi cele de transport ale ionilor în circuit deschis (i.e., sub un curent ionic total nul).

După cum s-a observat, relaţia termodinamică (25') admite şi exprimările echivalente(12), respectiv (14), care fac apel la noţiunile de afinitate chimică, respectiv electrochimică, a unei reacţii de electrod. În cele ce urmează, se va arăta că un proces de transport ionic în circuit deschis poate fi descris printr-o reacţie de electrod, dacă se întregeşte semnificaţia noţiunii de reacţie de electrod în acord cu semnificaţia dată noţiunii de electrod în lucrările precedente [1-6]. Rezultă atunci că şi relaţia termodinamică de bază (25) admite exprimări echivalente de tipul (12) sau (14), în care intervin afinitatea chimică, respectiv electrochimică, a acestei reacţii de electrod.

Pentru a se fixa ideile, se consideră o fişie elementară situată în stratul de difuziune între două plane vecine, M, respectiv N, perpendiculare pe direcţia transportului ionic şi fie că prin această fişie trec $dI dt$ (>0) coulombi, în sensul M $\rightarrow$N, ca urmare a modificării infinitezimale (cu $d\vec{E}$) a cîmpului electric $\vec{E}$ existent în fişie în situaţia iniţială de curent net total nul. Numerele de transport t_i ale ionilor pot fi considerate constante de-a lungul acestei fişii elementare şi atunci procesele de transport, care însoţesc trecerea celor $dI dt$ coulombi, se pot descrie prin următoarea reacţie electrochimică :

$$\sum_{j \in \text{cationi}} t_j \frac{dI dt}{z_j F} C_j^{z_j+}(M) + \sum_{k \in \text{anioni}} t_k \frac{dI dt}{|z_k| F} A_k^{|z_k|-}(N) \rightarrow$$

$$\sum_{j \in \text{cationi}} t_j \frac{dI dt}{z_j F} C_j^{z_j+}(N) + \sum_{k \in \text{anioni}} t_k \frac{dI dt}{|z_k| F} A_k^{|z_k|-}(M) \tag{26}$$

Reactanţii sînt cationii solvataţi din planul M şi anionii solvataţi din planul N, iar produşii sînt cationii solvataţi din planul N şi anionii solvataţi din planul M. Faptul că învelişurile de solvatare se schimbă odată cu poziţia în stratul de difuziune, face ca, e.g., cationul solvatat $C_j^{z_j+}(M)$ să difere de cationul solvatat $C_j^{z_j+}(N)$ şi îndreptăţeşte deci considerarea primului drept un reactant, iar a celui de al doilea drept un produs. Cît priveşte modul în care s-au dedus expresiile coeficienţilor stoichiometrici, vom lua în considerare cazul coeficientului corespunzător speciei ionice $C_j^{z_j+}$. Produsul $t_j dt dI$ reprezintă cantitatea de electricitate (în coulombi) transportată de specia ionică $C_j^{z_j+}$, cînd prin fişia MN trec în total $dI dt > 0$ coulombi în sensul $M \rightarrow N$. Cum fiecare ion-gram transportă $z_j F$ coulombi, rezultă că raportul $t_j dI dt / z_j F$ va da numărul de ioni gram, cu care participă specia ionică $C_j^{z_j+}$ la transportul total al celor $dI dt$ coulombi.

În accepţiunea dată de autorii acestui studiu noţiunii de electrod în lucrările [1-6], reacţia electrochimică (26) poate fi interpretată ca fiind reacţia de electrod a electrodului constituit de ansamblul a două soluţii electrolitice diferite puse în contact, prima avînd compoziţia planului *M*, cea de a doua a planului *N*. Evident, tensiunea electrică a acestui electrod de difuziune $d\mathcal{G}_D$ are aceeaşi valoare ca şi căderea de potenţial de-a lungul fişiei *MN*. Ca o verificare a corectitudinii reacţiei de electrod(26), se va calcula sarcina transportată de reacţie - care se ştie că este dI/dt - pe baza relaţiei (13). Se obţine într-adevăr :

$$F\sum_{i,N}\upsilon_i z_i = F\left[\sum_{j\in \text{cationi}}(t_j\ \frac{dI/dt}{z_j F})z_j - \sum_{k\in \text{anioni}}(t_k\ \frac{dI/dt}{|z_k|F})z_k\right] = dI/dt \qquad (27)$$

respectiv :

$$-F\sum_{i,M}\upsilon_i z_i = -F\left[\sum_{j\in \text{cationi}}-(t_j\ \frac{dI/dt}{z_j F})z_j + \sum_{k\in \text{anioni}}(t_k\ \frac{dI/dt}{|z_k|F})z_k\right] = dI/dt \qquad (27')$$

unde rolul metalului şi al electrolitului din relaţiile (13), îl joacă acum faza avînd compoziţia planului *M*, respectiv faza avînd compoziţia planului *N* şi s-a respectat convenţia conform căreia coeficienţii stoichiometrici sînt pozitivi pentru produşi şi negativi pentru reactanţi.

Pe baza celor prezentate se dau cele două exprimări echivalente, de tipul (12), respectiv (14), ale relaţiei termodinamice de bază (25). Astfel, folosind afinitatea d*A* a reacţiei de electrod (26), se va obţine :

$$(dA)_{I=0,\ t=0} + dI/dt(dg_D)_{I=0,\ t=0} = 0 \qquad (28)$$

în care :

$$(dA)_{I=0,\ t=0} = -\sum_i \upsilon_i(\mu_i)_{I=0,\ t=0} \qquad (28')$$

Similar, în funcţie de afinitate electrochimică dÃ a reacţiei (26), reacţia de bază (25) capătă exprimarea echivalentă :

$$(d\tilde{A})_{I=0,\ t=0} = 0 \qquad (29)$$

unde:

$$(d\tilde{A})_{I=0,\ t=0} = -\Sigma\upsilon_i(\tilde{\mu}_i)_{I=0,\ t=0} \qquad (29')$$

La scrierea relaţiilor (28-29') s-a avut în vedere că, deşi curentul ionic total rămîne egal cu zero, există un transport permanent de materie, care schimbă concentraţiile speciilor ionice şi prin aceasta şi valorile potenţialelor chimice μ_i, în planele *M*, respectiv *N*. Din acest motiv este firesc ca aceste relaţii să se refere la situaţia de circuit deschis de la momentul punerii în contact a celor două soluţii electrolitice diferite, considerat moment iniţial. Pentru simplificarea relaţiilor, în cele ce urmează nu se vor mai specifica cele două condiţii $I=0$, respectiv $t=0$, dar se vor subînţelege. Evident, atît ecuaţia (28), cît şi ecuaţia (29) exprimă condiţia iniţială de circuit deschis pentru procesele de transport ale ionilor, decurgînd la *T* şi *P* constante sub un curent ionic total egal cu zero. Dacă explicităm afinitatea d*A* (vezi(28')) folosind pentru coeficienţii stoichiometrici υ_i expresiile corespunzătoare din reacţia de electrod (26) se obţine :

$$dA = -\frac{dI/dt}{F}\sum_{i\in \text{ioni}}\frac{t_i}{z_i}d\mu_i \qquad (30)$$

unde :

$$d\mu_j = d\mu_{C_j z_{j+}} = \mu_{C_j z_{j+}(N)} - \mu_{C_j z_{j+}(M)} \qquad (30')$$

$$d\mu_k = d\mu_{A_k|z_k|-} = \mu_{A_k|z_k|-(N)} - \mu_{A_k|z_k|-(M)} \quad (30'')$$

Introducînd în ecuaţia (28), se regăseşte expresia termodinamică a unei tensiuni electrice elementare de difuziune (la momentul iniţial) :

$$dg_D = \frac{1}{F}\sum_{i \in \text{iconi}} (t_i/z_i)d\mu_i \quad (4)$$

Se poate conchide deci că şi formula (4) reprezintă o exprimare echivalentă a relaţiei termodinamice de bază (25) şi din acest motiv, dacă prin integrarea ei se obţine o expresie riguroasă a tensiunii electrice de difuziune g_D, această expresie va trebui să fie aplicabilă - prin particularizări adecvate - şi la cazul electrozilor metal/electrolit, în condiţii de echilibru, sau de circuit deschis.

Formula generală a tensiunii electrice de difuziune

Se va integra ecuaţia(4) pentru soluţii suficient de diluate pentru a fi permisă folosirea relaţiei $d\ln a_i = d\ln c_i$. Explicitînd atunci în ecuaţia (4) pe $d\mu_i$ şi t_i în formele :

$$d\mu_i = d\mu^0{}_i + RT\ d\ln a_i = du^0{}_i + RT\ (d\ln c_i u_i - d\ln u_i) \quad (31)$$

$$t_i = c_i u_i / \sum c_k u_k = c_i u_i / \beta \quad (31')$$

şi introducînd mărimile (folosite deja în lucrările [5, 6]):

$$\mu_i^{0u} = \mu^0{}_i - RT \ln u_i \quad (31'')$$

rezultă :

$$g_D = \frac{RT}{F}\sum_i \frac{1}{z_i} \int_I^{II} \frac{dc_i u_i}{\sum_k c_k u_k} + \frac{1}{F}\sum_i \frac{1}{z_i} \int_I^{II} \frac{c_i u i}{\sum_k c_k u_k} d\mu_i^{0u} \quad (32)$$

Se presupune că valorile mărimilor c_k, u_k, $\mu_k{}^{0u}$ variază continuu prin graniţa de difuziune şi se vor descrie aceste variaţii prin relaţiile :

$$c_k(x_k) = c_k^I + (c_k^{II} - c_k^I)\, x_k \quad (33)$$

$$c_k(x_k)u_k(x_k) = c_k I u_k I + (c_k II u_k II - c_k I u_k I)\varphi_k(x_k) \quad (33')$$

$$\mu_k{}^{0u}(x_k) = \mu_k{}^{0uI} + (\mu_k{}^{0uII} - \mu_k{}^{0uI})\, \psi_k(x_k) \quad (33'')$$

unde fracţiile de amestecare x_k sînt funcţii continue de distanţa δ - măsurată în raport cu începutul graniţei de difuziune - şi satisfac condiţiile bilocale :

$$x_k(0) = 0\ ;\quad x_k(\Delta) = 1 \quad (34)$$

Δ fiind grosimea acesei graniţe. Cît priveşte celelalte funcţii $\varphi_k(x_k)$, $\psi_k(x_k)$, ele sînt funcţii continue de fracţiile de amestecare x_k şi satisfac condiţiile bilocale :

$$\varphi_k[x_k(0)] = 0\ ;\quad \varphi_k[x_k(\Delta)] = 1 \quad (34')$$

$$\psi_k[x_k(0)] = 0\ ;\quad \psi_k[x_k(\Delta)] = 1 \quad (34'')$$

Folosind dependenţele (33-33") şi relaţia (31'), se obţine pentru , g_D formula generală :

$$g_D = \frac{RT}{F} \int_0^1 \frac{\sum_i (1/z_i)(t_i^{II}\beta_{II} - t_i^{I}\beta_I)d\varphi_i(x_i)}{\beta_I + \sum_k (t_k^{II}\beta_{II} - t_k^{I}\beta_I)\,\varphi_k(x_k)} +$$

$$+ \frac{1}{F}\int_0^1 \frac{\sum_i (1/z_i)\,[t_i^{I}\beta_I + (t_i^{II}\beta_{II} - t_i^{I}\beta_I)\,\varphi_i(x_i)](\mu_i^{oulI} - \mu_i^{oul})\,d\psi_i(x_i)}{\beta_I + \sum_k (t_k^{II}\beta_{II} - t_k^{I}\beta_I)\,\varphi_k(x_k)} \qquad (35)$$

în care intervin mărimi referitoare la fazele puse în contact şi funcţiile necunoscute $\varphi_i(x_i)$, respectiv $\psi_i(x_i)$.

Formula (35) reprezentînd o formă integrată a relaţiei termodinamice de bază (25), se aplică indiferent de faptul că purtătorii de sarcini sînt ioni sau electroni, sau că sistemul analizat este la echilibru sau în situaţia de circuit deschis. Din acest motiv, prin particularizări ale formulei (35) vor rezulta formule care-şi păstrează un grad de generalitate (evident mai redus), domeniul lor de aplicare cuprinzînd sistemele electrochimice menţionate.

Sisteme electrochimice cu numere de transport constante prin graniţa de fază

In cazul acestor sisteme :

$$t^{I}_k = t_k(x_k) = t_k^{II} = t_k \qquad (36)$$

adică, după explicitare (vezi relaţiile (31' 33') :

$$\frac{c^{I}_k u^{I}_k}{\beta_I} = \frac{c^{I}_k u^{I}_k + (c_k^{II}u^{II}_k - c^{I}_k u^{I}_k)\,\varphi_k(x_k)}{\beta_I + \sum_k (c_k^{II}u_k^{II} - c^{I}_k u^{I}_k)\varphi_k(x_k)} = \frac{c_k^{II}u_k^{II}}{\beta_{II}} \qquad (36')$$

şi în continuare, aplicînd proprietăţile şirului de rapoarte egale, cît şi relaţia (31') :

$$\frac{c_k^{II}u_k^{II} - c_k^{I}u_k^{I}}{\beta_{II} - \beta_I} = \frac{(c_k^{II}u_k^{II} - c^{I}_k u^{I}_k)\varphi_k(x_k)}{\sum_k (\beta_{II}t_k - \beta_I t_k)\varphi_k(x_k)} \qquad (37)$$

de unde : $\varphi_k(x_k) = \sum_i t_i\varphi_i(x_i)$; $d\varphi_k(x_k) = \sum_i t_i d\varphi_i(x_i)$ (38)

Pe de altă parte :

$$(\beta_{II} - \beta_I)\sum_k \frac{t_k}{z_k} = \sum_k \beta_{II}\frac{t_k^{II}}{z_k} - \sum_k \beta_I \frac{t_k^{I}}{z_k} = \beta^*_{II} - \beta^*_I \qquad (39)$$

Relaţiile (38, 39) permit efectuarea integralelor din formula (35). Notîndu-le prin J_1, J_2, se obţin expresiile :

$$J_1 = \frac{RT}{F}\sum_k \frac{t_k}{z_k}\int_0^1 \frac{(\beta_{II} - \beta_I)d\varphi_k(x_k)}{\beta_I + (\beta_{II} - \beta_I)\,\varphi_k(x_k)} = \frac{RT}{F}\frac{\beta^*_{II} - \beta^*_I}{\beta_{II} - \beta_I}\ln\frac{\beta_{II}}{\beta_I} \qquad (40)$$

$$J_2 = \frac{1}{F}\int_0^1 \sum_k \frac{t_k}{z_k}(\mu_k^{0uII} - \mu_k^{0uI})\, d\psi_k(x_k) = \frac{1}{F}\sum_k \frac{t_k}{z_k}(\mu_k^{0uII} - \mu_k^{0uI}) \qquad (40)$$

şi prin urmare (vezi şi relaţia (31")) :

$$g_D = \frac{RT}{F}\frac{\beta^*_{II} - \beta^*_{I}}{\beta_{II} - \beta_I}\ln\frac{\beta_{II}}{\beta I} - \frac{RT}{F}\sum_k \frac{t_k}{z_k}\ln\frac{u_k^{II}}{u_k^{I}} + \frac{1}{F}\sum_k \frac{t_k}{z_k}(\mu_k^{0II} - \mu_k^{0I}) \qquad (41)$$

formulă care coincide cu formula (3), dacă în cea din urmă numerele de transport $t_k(x)$ sînt constante. Altfel spus, pentru sistemele electrochimice cu numere de transport ale purtătorilor de sarcini constante prin graniţa dintre cele două faze puse în contact, formula (3) este corectă şi se simplifică la forma (41). În continuare, se dau cîteva exemple de astfel de sisteme.

a. *Electrozii de conductivitate.*

În cazul acestor electrozi, transportul curentului prin graniţa dintre soluţia specială şi cea de determinat este asigurat practic doar de ionii electrolitului CA(c) din soluţia specială, din cauză că acesta se află într-o concentraţie c mult mai mare decît suma S a concentraţiilor tuturor ionilor liberi din soluţia de determinat. Din acelaşi motiv (i.e., $S<<c$) valorile numerelor de transport t_{C^+}, t_{A^-} rămîn practic constante prin graniţa de fază şi egale cu valorile lor din soluţia specială (vezi, e.g., relaţiile (23, 23') şi (22') din lucrarea [5]). Rezultă deci că fundamentările teoretice ale electrozilor de conductivitate şi ale aplicaţiilor lor electroanalitice, prezentate în lucrările [1-6], sînt corecte, întrucît au fost făcute pe baza formulei corecte (3) ≡ (41).

b. *Electrozii a căror tensiune electrică are semnificaţia de potenţial mixt.*

Pentru exemplificare, s-au ales următoarele trei cazuri :

-Electrozii formaţi prin punerea în contact a două soluţii electrolitice miscibile.

Evident, tensiunea electronică a unui astfel de electrod este dată de formula (41), care, avînd în vedere relaţia (39), poate fi adusă la forma :

$$g_D = \sum_i \frac{t_i}{z_i}\left(\frac{\mu_i^{0II} - \mu_i^{0I}}{F} + \frac{RT}{F}\ln\frac{\beta_{II}u_i^{I}}{\beta_I u_i^{II}}\right) \qquad (42)$$

Dar (vezi relaţia (31') şi condiţia (36)) :

$$\beta_{II}u_i^{I} / \beta_I u_i^{II} = c_i^{II}t_i^{I} / c_i^{I}t_i^{II} = c_i^{II}/c_i^{I} \qquad (42')$$

şi deci :

$$g_D = \sum_i t_i g_{i,\mathrm{rev}} \; ; \; g_{i,\mathrm{rev}} = \frac{\mu_i^{0II} - \mu_i^{0I}}{z_i F} + \frac{RT}{z_i F}\ln\frac{c_i^{II}}{c_i^{I}} \qquad (43)$$

g_D are deci semnificaţia de potenţial mixt şi reprezintă media ponderată (ponderile fiind chiar numerele de transport t_i) a tensiunilor electrice de echilibru $g_{i,\mathrm{rev}}$ corespunzătoare speciilor ionice prezente ; $g_{i,\mathrm{rev}}$ reprezintă tensiunea electrică de echilibru pe care ar avea-o interfaţa, dacă singura specie participantă la transportul curentului (ionic) ar fi specia i, iar expresia ei (43) reprezintă formula Nernst corespunzătoare acestei specii i.

-Electrozii formaţi prin punerea în contact a două soluţii electrolitice nemiscibile. În structura graniţei de fază se disting trei porţiuni : o porţiune centrală, compactă, delimitată de cele două plane Helmholtz externe, e.g., din apă (PHE_w), respectiv din faza organică (PHE_O) şi cele două porţiuni marginale, difuze, în cele două faze. În modelarea făcută, numerele de transport Hittorf variază prin cele două porţiuni difuze, dar rămîn constante pe tot cuprinsul porţiunii compacte. Ipoteza este, evident, cu atît mai plauzibilă cu cît grosimea zonei compacte este mai mică şi înălţimea barierei energetice dintre cele două plane Helmholtz externe este mai mare. Într-adevăr, în astfel de situaţii transportul ionilor prin zona compactă poate fi descris prin ecuaţii de tipul celor folosite în cinetica proceselor de electrod decurgînd la interfaţa metal/electrolit, densitatea de curent i_k exprimînd proporţional viteza procesului de transport al speciei k. Într-o astfel de interpretare însă, contribuţia fiecărei densităţi de curent i_k la transportul total de curent o dă numărul de transport de reacţie [22] :

$$t_k = d_p i_k / \sum_k d_p i_k \tag{44}$$

unde $d_p i_k$ reprezintă variaţia densităţii de curent i_k, indusă de o modificare dP a polarizării electrice P a"electrodului ipotetic" ce modelează, prin reacţiile sale de electrod, transportul speciilor ionice. Evident, din însăşi semnificaţia dată acestui număr de transport de reacţie, rezultă că el îşi menţine valoarea pe întreaga porţiune compactă a graniţei de fază. Din cauza condiţiei de continuitate a numerelor de transport, concentraţiile speciilor ionice în cele două plane Helmholtz se ajustează de aşa natură încît :

$$\frac{c_i^{PHE_w} u_i^w}{\sum_i c_i^{PHE_w} u_i^w} = t_i^{PHE_w} = t_i = t_i^{PHE_O} = \frac{c_i^{PHE_O} u_i^O}{\sum_i c_i^{PHE_O} u_i^O} \tag{45}$$

În continuare se observă că relaţiile (33-33") şi condiţiile (34-34") nu depind de valoarea grosimii Δ a graniţei de fază. Ca urmare, ele pot fi aplicate şi porţiunii compacte, considerată ca o graniţă (de grosime foarte mică) între două faze, avînd prima compoziţia planului PHE_w, cea de a doua a planului PHE_O. Rezultă astfel că relaţiile (43) pot fi adaptate imediat pentru a da căderea de potenţial g_H pe zona centrală compactă :

$$g_H = \sum_i t_i g_{i,\mathrm{rev}} \; ; \; g_{i,\mathrm{rev}} = \frac{\mu_i^{0PHE_O} - \mu_i^{0PHE_w}}{z_i} + \frac{RT}{z_i F} \ln \frac{c_i^{PHE_O}}{c_i^{PHE_w}} \tag{46}$$

Evident, în situaţia în care căderile de potenţial pe cele două porţiuni marginale difuze sînt neglijabile faţă de g_H, relaţia (46) va da căderea de potenţial pe întreaga graniţă de fază.

-Electrozii clasici metal inert/electrolit redox cu mai multe reacţii redox decurgînd simultan la interfaţă. Pentru a fixa ideile, fie că la interfaţă decurg simultan reacţiile redox unielectronice $O_k + e_{(k)} \rightarrow R_k$. Electronii, care străbat interfaţa, pot fi grupaţi în clase, în cea de ordin k intrînd electronii $e_{(k)}$ implicaţi în reacţia redox. Se poate considera atunci că transportul curentului prin interfaţă îl asigură mai multe specii k, identificînd specia k cu electronul $e_{(k)}$. Cît priveşte structura graniţei de fază, planul Helmholtz din metalul inert coincide practic cu interfaţa (presupusă plană), care separă cele două faze şi nu există zonă marginală difuză în metal. Se disting deci doar două zone : cea compactă, care se întinde pînă la planul Helmholtz extern (PHE_w) din soluţia electrolitică (presupusă apoasă), şi în continuare cea difuză spre volumul soluţiei. Dacă este prezent un electrolit indiferent în exces, nu există nici zona difuză din soliţia electrolitică. În acest caz, căderea de potenţial g_H reprezintă totodată şi căderea de potenţial pe toată graniţa de fază, adică potenţialul mixt al electrodului. Expresia lui se obţine prin particularizarea aceloraşi relaţii (43)

$$g_m = \sum_k t_k g_{k,\mathrm{rev}} \; ; \; g_{k,\mathrm{rev}} = \frac{\mu_k^{0I} + RT\ln c_k^{I} - (\mu_k^{0II} + RT\ln c_k^{II})}{F} = \frac{\mu_k^{I} - \mu_k^{II}}{F} \tag{47}$$

unde s-au evidenţiat potenţialele chimice $\mu^I_k = \mu^I_{e(k)}$, $\mu_k^{II} = \mu^{II}_{e(k)}$, în metal, respectiv în soluţia electrolitică. Se reaminteşte însă că deducerea formulei (4) pe baza relaţiei termodinamice (25) şi prin aceasta şi a celorlalte formule (inclusiv (43)), a folosit faptul că transportul cantităţii de electricitate dI/dt de-a lungul oricărei porţiuni elementare din graniţa de fază poate fi considerat că decurge în condiţii reversibile. Speciile O_k, R_k, $e_{(k)}$, satisfac atunci condiţiile de echilibru :

$$\tilde{\mu}_{R_k} = \tilde{\mu}_{O_k} + \tilde{\mu}_{e_{(k)}II} \; ; \; \tilde{\mu}_{e_{(k)}II} = \tilde{\mu}_{eII} \; ; \; \tilde{\mu}_{e_{(k)}I} = \tilde{\mu}_{eI} \; ; \; \upsilon k \tag{48}$$

din care rezultă uşor :

$$\mu_{R_k} = \mu_{O_k} + \mu_{eII} \tag{49}$$

Înlocuind în (47) şi explicitînd pe μ_{R_k} şi μ_{O_k} :

$$g_m = \sum_k t_k g_{k,\mathrm{rev}} \; ; \; g_{k,\mathrm{rev}} = \underbrace{\frac{\mu_{eI} - \mu^0_{R_k} + \mu^0_{O_k}}{F}}_{g^0_k} + \frac{RT}{F} \ln \frac{c_{O_k}}{c_{R_k}} \tag{50}$$

S-a demonstrat prin aceasta că şi formula potenţialului mixt al unui multielectrod redox reprezintă un caz particular al formulei (41).

În fine, este evident că dacă la electrod decurge doar o singură reacţie redox $O + e \rightleftharpoons R$, g_m dat de (50) se transformă în binecunoscuta formulă Nernst $g_{\mathrm{rev}} = g0 + \frac{RT}{F} \ln (c_O / c_R)$.

Sisteme electrochimice la care intensitatea cîmplului electric este constantă prin graniţa de fază

Se analizează cazul particular în care mărimile μ_i^{ou} şi μ_i rămîn constante prin graniţa de fază. Atunci formula (32) se va reduce la primul ei termen. Evident, dacă interesează căderea de potenţial $\Phi_I - \Phi_\delta$ pe o parte din graniţa de fază, ea va fi dată de :

$$\Phi_I - \Phi_\delta = \frac{RT}{F} \sum_i \frac{1}{z_i} \int_0^\delta \frac{u_i \cdot \frac{dc_i(\delta)}{d\delta}}{\sum_k u_k c_k(\delta)} d\delta \tag{51}$$

din care rezultă următoarea ecuaţie pentru intensitatea cîmpului electric din interiorul graniţei de fază :

$$E = -\frac{d\phi_\delta}{d\delta} = \frac{RT}{F} \sum_i \frac{1}{z_i} \frac{u_i \cdot \frac{dc_i(\delta)}{d\delta}}{\sum_k u_k c_k(\delta)} = \mathrm{const} \tag{52}$$

Relaţia (52) este satisfăcută, dacă de exemplu :

$$E = \frac{RT}{F} \frac{\frac{1}{z_K} u_K \frac{dc_K}{d\delta}}{u_k c_k(\delta) + A_k} \; ; \; \sum_k A_k = 0 \tag{52'}$$

unde A_k sînt mărimi a căror valori nu variază cu distanţa δ. De altfel, este uşor de observat din ecuaţia diferenţială (52') că A_k este proporţională cu intensitatea I_k a curentului transportat de specia *k*, deci cu o mărime care, evident, îşi menţine valoarea de-a lungul graniţei de fază, întrucît fluxurile speciilor *k* sînt presupuse independente între ele. Se observă mai întîi că, exprimînd concentraţiile în scara echivalenţilor, $I_k = \pm Fc_k v_k = \frac{z_k}{|z_k|} Fc_k v_k$, unde viteza totală v_k se compune aditiv din viteza v'_k datorată cîmpului electric şi viteza v''_k datorată existenţei unui gradient de potenţial chimic. Prima, rezultă prin egalarea forţei de rezistenţă vîscoasă $R_k v'_k$ cu forţa electrică $z_k eE$, i.e., $v'_k = \frac{|z_k|}{|z_k|} \frac{u_k}{F} E$, unde mobilitatea relativă u_k are expresia $u_k = |z_k| eF/R_k$. Cealaltă rezultă prin egalarea forţei de rezistenţă $R_k v''_k$ cu forţa $\frac{1}{N} \frac{\partial \mu_i}{\partial \delta} = -\frac{1}{N} \frac{RT}{c_k} \frac{dc_k}{d\delta}$, i.e., $v''_k = -\frac{u_k}{|z_k|F^2} \frac{RT}{c_k} \frac{dc_k}{d\delta}$. Se obţine astfel : $I_k = c_k u_k E - \frac{RT}{F} \frac{u_k}{z_k} \frac{dc_k}{d\delta}$

şi prin comparare cu ecuaţia (52'), $I_k = -EA_k$. În continuare, cum $\sum_k I_k = 0$ (condiţia de circuit deschis), urmează că şi $\sum_k A_k = 0$. Prin urmare, condiţiile $A_k = \text{const}$ şi $\sum_k A_k = 0$ ne mai fiind ipoteze, relaţiile (52') sînt echivalente cu relaţia (52). Ecuaţia diferenţială (52'), de ordinul întîi cu coeficienţi constanţi, duce prin integrare la :

$$c_k(\delta) = B_k \exp(z_k \frac{FE}{RT}\delta) - \frac{A_k}{u_k}, \tag{53}$$

din care rezultă uşor :

$$A_k = (u_k c_k(1) - u_k c_k(0)\exp(z_k \frac{F}{RT} Ed))/(\exp(z_k \frac{F}{RT} Ed) - 1) \tag{54}$$

Dar $Ed = \emptyset_I - \emptyset_{II} = g_D$ şi deci g_D este soluţia ecuaţiei :

$$\sum_k A_k = \sum_k \frac{u_k c_k(II) - u_k c_k(I)\exp(z_k \frac{F}{RT} g_D)}{\exp(z_k \frac{F}{RT} g_D) - 1} = 0 \tag{55}$$

unde s-a avut în vedere că $c_k(\delta=0) = c_k(I)$ şi $c_k(\delta=1) = c_k(II)$.

Un caz particular, deosebit de important, al relaţiei (55) îl constituie celebra formulă Goldman, Hodkin, Katz [23, 24], care dă potenţialul de repaus al unei membrane biologice, considerînd că ionii, care-l determină, sînt : Na^+, K^+ şi Cl^-, că intensitatea cîmpului electric rămîne constantă prin membrană şi că diferenţa de potenţial dintre cele două soluţii separate de membrană (i.e., potenţialul de membrană) este practic egală cu căderea de potenţial de-a lungul membranei. Cum $z_{Na} = z_K = 1$; $z_{Cl} = -1$, se obţine din (55) :

$$\emptyset_I - \emptyset_{II} = g_M = \frac{RT}{F} \ln \frac{u_{Na}c_{Na}(II) + u_K c_K(II) + u_{Cl}c_{Cl}(I)}{u_{Na}c_{Na}(I) + u_K c_K(I) + u_{Cl}c_{Cl}(II)} \tag{56}$$

Concentraţiile din formula (56) sînt din membrană ; ele pot fi însă exprimate în funcţie de concentraţiile din cele două soluţii I, respectiv II, factorii de proporţionalitate (i.e., coeficienţii de repartiţie) devenind factori multiplicativi ai mobilităţilor ionilor respectivi, mobilităţi care se transformă astfel în permeabilităţile P_{Na}, P_K, P_{Cl}, care sînt de fapt mărimile folosite în teoria Goldman, Hodkin, Katz.

Concluzii

Contribuţiile expuse în această lucrare reprezintă mult mai mult decît o analiză sintetică a cercetătorilor precedente referitoare la fundamentarea şi elaborarea unei noi clase de electrozi, anume electrozii de conductivitate şi a unor noi tehnici electroanalitice bazate pe folosirea lor [1-6]. Într-adevăr, ele au o importanţă fundamentală pentru termodinamica proceselor fizice la care lucrul util (altul decît cel de volum) este cel electric, transportul curentului putînd fi realizat fie prin electroni, fie prin specii ionice. Se menţionează în acest sens fundamentarea unitară, pe baza unei aceleiaşi ecuaţiui termodinamice (i.e., ec.(25)), a acestor procese, valabilă independent de faptul că ele decurg în condiţii reversibile, sau de circuit deschis.

Această posibilitate nu numai că justifică, dar chiar obligă să se dea noţiunilor de "electrod" şi "reacţie de electrod" semnificaţiile din această lucrare odată - acest lucru acceptat, toate dezvoltările din lucrare devin fireşti şi conferă formulei (35) un loc central în termodinamica acestor procese.

Bibliografie

1. BONCIOCAT, N., BORDA, M., BORCA, S., LEIBOVICI, A. şi IVANOV, L., Brevet RO. nr. 71465/25, 1979.
2. BONCIOCAT, N., BORDA, M., BORCA, S. şi IVANOV, L., Rev. Chim. (Bucureşti), **33**, nr.4, 1982, p.367.
3. BONCIOCAT, N., BORDA, M., BORCA, S., IVANOV, L. şi POPOVICI, A., Rev. Chim. (Bucureşti), **35**, nr.12, 1984, p.1130.
4. BONCIOCAT, N., BORDA, M., BORCA, S., IVANOV, L., OPREA, S. şi BACIU, L., Rev. Chim. (Bucureşti), **36**, nr.7, 1985, p.660.
5. BONCIOCAT, N., BORDA, M., PAPADOPOL, E. şi BACIU, L., Rev. Chim. (Bucureşti), **42**, nr.10-12, 1991, p.504
6. BONCIOCAT, N., BORDA, M., PAPADOPOL, E. şi BACIU, L., Rev. Chim. (Bucureşti), 43, nr.5-6, 1992, p.226
7. HENDERSON, P., Z.Phys.Chem., **59**, 1907, p.118, **63**, 1908, p.325.
8. HERMANS, J.J., Rec.Trav.Chim., **57**, 1938, p.1373, **58**, 1939, p.99
9. VETTER, K.J., "Electrochemical Kinetics", Ed.Academic Press, New York-London, 1967, p.49.
10. BONCIOCAT, N., Electrochim.Acta, **16**, 1971, p.509
11. BONCIOCAT, N., Teză de doctorat, Institutul Politehnic "Traian Vuia" - Timişoara, 1971.
12. VETTER, K.J., "Electrochemical Kinetics", Ed.Academic Press, New York-London, 1967, p.45.
13. VAN RYSSELBERGHE, P., Z.Electrochem., **58**, 1954, p.530.
14. LANGE, E., Z.Elektrochem., **55**, 1951, p.76 ; 56, 1952, p.94.
15. LANGE, E., Z.Elektrochem., **61**, 1957, p.1301.
16. Lange, E. şi VAN RYSSELBERGHE, P., J.Electrochem.Soc., July, 1958, p.420.
17. VAN RYSSELBERGHE, P., Electrochim.Acta, **5**, 1961, p.28.
18. VAN RYSSELBERGHE, P., Electrochim.Acta, **9**, 1964, p.1343.
19. DE GROOT, S.R. şi MAZUR, P., "Non - Equilibrium Thermodynamics", North - Holland Publ.Co., Amsterdam, 1963, p.457.
20. GUMINSKI, K., "Termodinamica proceselor ireversibile (traducere din limba polonă), Ed.Academiei, R.P.R., Bucureşti, 1964, p.44.
21. AGAR, J.N., "Thermogalvanic Cells" in "Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering", **3**, Interscience Publ., New York, London, 1963.
22. BONCIOCAT, N., "Lucrările Simpozionului de Electrochimie Aplicată", Timişoara 4-5 Octombrie, 1985, Ed.Inst. Politehnic "Traian Vuia" Timişoara, 1985, 2, p.5
23. GOLDMAN, D.E., J. Gen. Physiol., **27**, 1943, p.37.
24. HODGKIN, A.L. şi KATZ, B., J. Physiol., **108**, 1949, p.37.

Intrat în redacţie : 6 IV 1992

STELIAN PETRESCU

Concentrarea soluţiilor solide binare cu serie continuă

CZ: 66.065.8

An analytical method to compute the theoretical number of contact steps at solid solution concentration having continuous series with two components and opposite currents is presented. Using this method and the definition relation for the dissolution degrees $\alpha_i \gamma$ *and the crystallization degree* β_i *the influence of some parameters (the specific solvent consumption* C_s *and the concentration of* K_2SO_4 *in the initial solid solution) over the specified transformation degrees is studied, in the case of a solid solution formed of* K_2SO_4 *and* $(NH_4)_2SO_4$*..*

Concentrarea unei soluţii solide binare cu serie continuă se poate realiza cu ajutorul unui solvent care permite dizolvarea preferenţială a unuia dintre componenţi. In acest fel are loc creşterea concentraţiei celuilalt component din soluţia solidă şi prin urmare, se obţine concentrarea soluţiei solide.

In cadrul unei lucrări [1] s-a studiat echilibrul procesului de concentrare pentru o soluţie formată din K_2SO_4 şi $(NH_4)_2SO_4$ utilizînd ca solvent apa la temperatura de 25°C şi presiunea de 1 atm. Făcînd apel la metoda grafică [2,3] s-a stabilit, în condiţiile variantei de concentrare în echicurent, o metodă de calcul a numărului de trepte teoretice de contact.

Pentru sistemul considerat s-a studiat influenţa unor parametri asupra numărului de trepte teoretice de contact necesar şi a gradelor de dizolvare a K_2SO_4 şi $(NH_4)_2SO_4$. Aceleaşi grade de dizolvare s-au determinat şi în cazul variantei de concentrare într-o treaptă.

In această lucrare se stabileşte o metodă analitică pentru determinarea numărului de trepte teoretice de contact şi a gradelor de transformare pentru ambii componenţi ai soluţiei solide în condiţiile variantei de concentrare în contracurent. Această metodă se aplică pentru studiul concentrării soluţiilor solide formate din K_2SO_4 şi $(NH_4)_2SO_4$ la temperatura de 25°C şi presiune atmosferică utilizînd ca solvent apă şi soluţie saturată de sulfat de potasiu.

Determinarea numărului de trepte teoretice de contact

In funcţie de modul de contactare a celor două faze participante în proces, soluţia solidă şi solventul, concentrarea se poate efectua diferenţial sau în trepte. Concentrarea în trepte presupune două variante şi anume: varianta de concentrare în echicurent şi varianta de concentrare în contracurent.

In figura 1 este prezentată schema de concentrare în contracurent.

Dr. ing. STELIAN PETRESCU, Institutul Politehnic - Iaşi. Facultatea de Chimie Industrială.

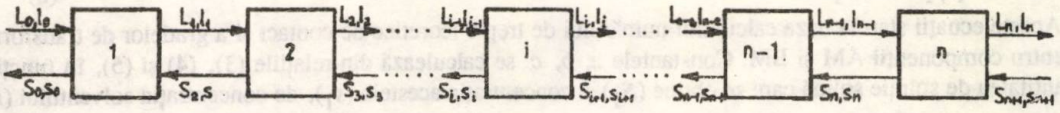


Fig.1. Schema variantei de concentrare în contracurent

Metoda analitică pentru determinarea numărului treptelor teoretice de contact presupune întocmirea bilanţului de materiale pe fiecare treaptă de concentrare.

In acest scop se consideră o soluţie formată din componenţii AM şi BM pentru care se urmăreşte concentrarea în AM. Ecuaţiile de bilanţ general sînt:

$$\begin{aligned} &L_0 + S_2 = S_1 + L_1 \\ &L_1 + S_3 = S_2 + L_2 \\ &L_{i-1} + S_{i+1} = L_i + S_i \\ &\vdots \\ &L_{n-1} + S_{n+1} = L_n + S_n \end{aligned} \qquad (1)$$

Aceste ecuaţii pot fi scrise şi astfel:

$$\begin{aligned} &S_2 - L_1 = S_1 - L_0 \\ &S_3 - L_2 = S_2 - L_1 \\ &\vdots \\ &S_{i+1} - L_i = S_i - L_{i-1} \\ &\vdots \\ &S_{n+1} - L_n = S_n - L_{n-1} \end{aligned} \qquad (2)$$

Rezultă că:

$$S_1 - L_0 = S_2 - L_1 = S_3 - L_2 = \ldots S_{i+1} - L_i = \ldots = S_{n+1} - L_n = c \qquad (3)$$

Pe baza ecuaţiilor parţiale de bilanţ de materiale pentru componenţii AM şi BM se obţin următoarele şiruri de egalităţi:

$$S_1 \cdot s_1 - L_0 \cdot l_0 = S_2 \cdot s_2 - L_1 \cdot l_1 = S_3 \cdot s_3 - L_2 \cdot l_2 = \ldots$$
$$\ldots = S_{i+1}\, s_{i+1} - L_i \cdot l_i = \ldots = S_{n+1} s_{n+1} - L_n \cdot l_n = a \qquad (4)$$

$$S_1(1-s_1) - L_0 \cdot l_0' = S_2(1-s_2) - L_1 \cdot l_i' = S_3(1-s_3) - L_2 \cdot l_2' = \ldots = S_{i+1}(1-s_{i+1}) - L \cdot l_i' = \ldots$$
$$= S_{n+1}(1-s_{n+1}) - L_n \cdot l_n' = b \qquad (5)$$

In aceste şiruri de egalităţi a, b, şi c sînt constante.

Bilanţul de materiale pentru treapta i permite determinarea concentraţiei soluţiei solide a intrarea în treapta i, s_{i+1} şi , a debitelor de solid care intră şi respectiv, iese din treapta i (S_{i+1}, L_i). Ecuaţiile pentru s_{i+1}, S_{i+1} şi L_i sînt:

$$s_{i+1} = \frac{l_i(c-b) - a(1-l_i')}{c(l_i + l_i') - a - b} \qquad (6)$$

$$L_i = \frac{a - c \cdot s_{i+1}}{s_{i+1} - l_i} \qquad (7)$$

$$S_{i+1} = c + L_i \tag{8}$$

Aceste ecuaţii stau la baza calculului numărului de trepte teoretice de contact şi a gradelor de transformare pentru componenţii AM şi BM. Constantele *a*, *b*, *c* se calculează din relaţiile (3), (4) şi (5), în funcţie de cantitatea de soluţie solidă care se obţine (S_1) şi concentraţia acesteia (s_1), de concentraţia solventului (l_0) şi de consumul specific de solvent (C_s), care este definit de relaţia:

$$C_s = \frac{L_0}{S_1} \tag{9}$$

Algoritmul metodei analitice de calcul al numărului de trepte teoretice de contact presupune următoarele etape:

- se adoptă o valoare pentru S_1, s_1, s_{n+1}, l_0 şi C_s;
- se calculează L_0, *a*, *b*, *c* cu relaţiile (3), (4), (5) şi (9);
- pentru fiecare treaptă se calculează s_{i+1} dînd lui *i* valorile 1, 2, 3, ... *n*;
- l_i şi l_i' se determină în funcţie de s_i din datele de echilibru solid-lichid pentru sistemul considerat;
- după fiecare treaptă se compară s_{i+1} cu s_{n+1}; dacă $s_{i+1} \leq s_{n+1}$, calculul se consideră încheiat şi indicele lui s_{i+1} minus 1 ne dă numărul de trepte teoretice necesare.

Relaţii de calcul pentru gradele de transformare

Procesul de concentrare în componentul AM a unei soluţii solide cu serie continuă formată din AM şi BM prin variante în contracurent cuprinde dizolvarea componenţilor AM şi BM (în proporţie mai mare BM) şi recristalizarea lui AM şi BM (în proporţie mai mare AM). Privit în ansamblu, acest proces apare ca fiind format din două procese elementare de transformare şi anume, dizolvarea componentului BM şi cristalizarea lui AM.

Ca urmare, se pot defini gradele de dizolvare pentru BM(α_i) şi de cristalizare pentru AM (β_i).

In cazul utilizării ca solvent a soluţiei saturate de AM, cele două grade de transformare pentru treapta *i* sînt date de relaţiile [4]:

$$\alpha_i = 1 - \frac{S_i\,(1 - s_i)}{S_{n+1}\,(1 - s_{n+1})} \tag{10}$$

$$\beta_i = 1 - \frac{L_i \cdot l_i}{L_0 \cdot l_0} \tag{11}$$

Dacă solventul este pur, în treapta 1 are loc practic numai dizolvarea componenţilor AM şi BM. Prin urmare este necesară definirea gradului de dizolvare a componentului AM (γ):

$$\gamma = 1 - \frac{S_1 \cdot s_1'}{S_2 \cdot s_2} \tag{12}$$

Gradul de cristalizare pentru AM se calculează cu relaţia:

$$\beta_i = 1 - \frac{L_i \cdot l_i}{L_1 \cdot l_1} \tag{13}$$

Rezultate şi discuţii

Pentru exemplificarea metodei analitice propuse de calcul a numărului de trepte teoretice de contact se consideră o soluţie solidă cu seria continuă formată din K_2SO_4 şi $(NH_4)_2SO_4$ avînd concentraţia în K_2SO_4 de 0,76; 0,8;0,85 ; 0,95 (concentraţiile sînt exprimate în fracţii de masă). Se menţionează că astfel de soluţii solide rezultă în procesul de fabricare a sulfatului de potasiu din KCl şi $(NH_4)_2SO_4$ [5].

Intrucît obţinerea eficientă a sulfatului de potasiu duce la soluţii solide cu concentraţii nu prea mari în K_2SO_4, se impune concentraţia ulterioară a acestora. Pentru concentrarea acestor soluţii solide s-au ales ca solvenţi apă şi soluţie saturată de sulfat de potasiu.

Pe baza metodei analitice prezentată anterior s-a calculat numărul de trepte teoretice de contact pentru concentrarea soluţiilor solide specificate, utilizînd doi solvenţi, în cazul variantei în contracurent, la temperatura de 25°C şi presiune atmosferică. Datele de echilibru, necesare în calcule, corespunzătoare sistemului K_2SO_4 - $(NH_4)_2SO_4$ s-au luat din literatură [6].

Calculele s-au efectuat pentru o concentraţie finală a sulfatului de potasiu egală cu 0,98 şi pentru mai multe valori ale consumului specific de solvent, respectiv C_S = 0,7; 0,75; 0,85; 1.

In tabelul 1 sînt prezentate rezultatele obţinute privind numărul de trepte teoretice de contact (n), debitul de lichid rezultat la ultima treaptă şi debitul de soluţie solidă necesară pentru 1000 kg/h de produs (soluţie solidă finală). După cum se poate constata, numărul de trepte teoretice de contact în cazul variantei în contracurent este cu atît mai mare, cu cît consumul specific C_S este mai mic, indiferent de natura solventului utilizat. La valori mici ale consumului specific de solvent, n creşte mult cu C_S, iar la valori mari pentru C_S, creşterea este neînsemnată. Concentraţia K_2SO_4 din soluţia solidă iniţială (s_{n+1}) influenţează numărul de trepte teoretice de contact în sensul micşorării acestuia la creşterea lui s_{n+1} pentru orice valoare a parametrului C_S din domeniul specificat.

Tabelul 1

NUMĂRUL DE TREPTE TEORETICE DE CONTACT, L_n ŞI S_{n+1}, PENTRU DIFERITE VALORI ALE MĂRIMILOR: C_S, ŞI s_{n+1}

Solvent	C_S	s_{n+1} = 0,76			s_{n+1} = 0,80			s_{n+1} = 0,85			s_{n+1} = 0,95		
		n	L_n, kg/h	S_{n+1}, kg/h	n	L_n, kg/h	S_{n+1}, kg/h	n	L_n, kg/h	S_{n+1}, kg/h	n	L_n, kg/h	S_{n+1}, kg/h
Apă	0,70	10	1076,7	1376,7	6	1023,7	1323,7	5	991,3	1291,3	3	871,7	1171,7
	0,75	7	1147,5	1397,5	5	1077,7	1327,7	4	1021,8	1271,8	3	942,3	1192,3
	0,85	5	1278,3	1428,3	4	1205,7	1355,7	3	1121,4	1271,4	2	1022,9	1172,9
	1,00	4	1443,0	1443,0	4	1443,0	1443,0	3	1319,3	1319,3	2	1190,4	1190,4
Soluţie saturată de K_2SO_4	0,75	7	1021,3	1271,3	5	964,02	1214,02	4	919,05	1169,05	2	786,23	1036,23
	1,00	4	1306,1	1306,1	4	1306,1	1306,1	3	1195,8	1195,8	2	1074,9	1074,9

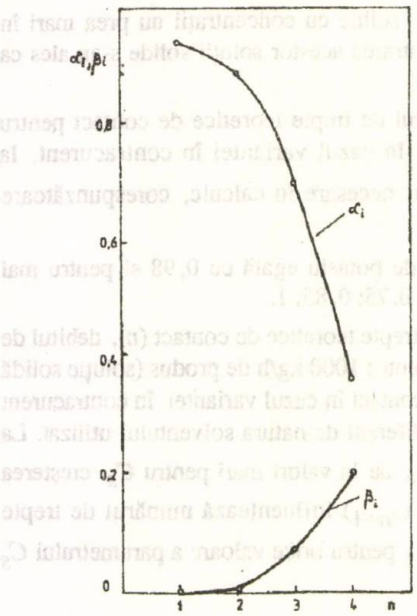


Fig. 2. Dependența α_i -n și β_i - n, pentru $C_S = 1,0$, solvent utilizat : soluție saturată de K_2SO_4.

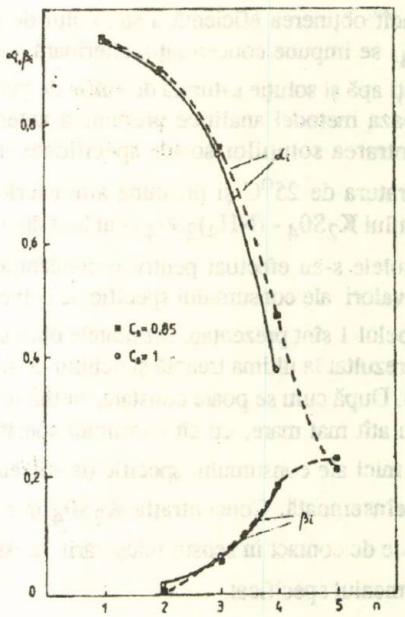


Fig. 3. Dependența α_i - n și βi - n, pentru $C_S = 0,85$; 1, solvent utilizat: apă

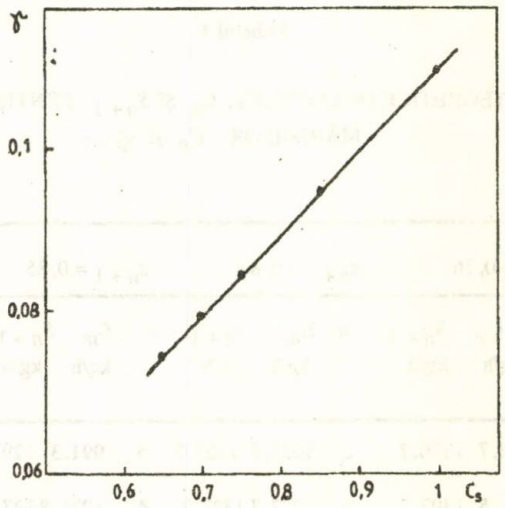


Fig. 4. Dependența γ - C_S, solvent utilizat : apă

In ceea ce privește evoluția gradelor de dizolvare pentru $(NH_4)_2S0_4$, cît și a gradului de cristalizare pentru K_2S0_4, pe fiecare treaptă s-au trasat grafic dependențele α_i -n ,β_i -n , γ -C_S și sînt prezentate în figurile 2, 3, și 4.

Dependințele din figurile 2 și 3 pun în evidență faptul că gradul de dizolvare al sulfatului de amoniu crește de la ultima treaptă spre prima treaptă, creșterea fiind accentuată la ultimele trepte și mai lentă la primele trepte. Gradul de cristalizare al sulfatului de potasiu crește de la treapta întîi spre ultima treaptă. Valorile lui β_i sînt mult mai mici decît valorile lui α_i, pentru aceleași valori ale consumului specific de solvent și aceeași treaptă de concentrare.

Datele din figura 4 arată că γ -C_S este liniară. Prin urmare, creșterea consumului specific de solvent determină o creștere a gradului de dizolvare a sulfatului de potasiu în prima treaptă de concentrare.

Concluzii

In cadrul lucrării s-a studiat echilibrul solid-lichid pentru procesul de concentrare a soluţiilor solide binare cu serie continuă. Pe baza bilanţului de materiale s-a stabilit o metodă analitică de calcul a numărului de trepte teoretice de contact în cazul variantei de concentrare în contracurent.
De asemenea, s-au stabilit relaţiile de calcul pentru gradele de transformare α_i, β_i şi γ.

Utilizînd metoda analitică propusă, s-a determinat numărul de trepte teoretice de contact, cît şi influenţa unor parametri (C_s, s_{n+1}) asupra acestuia pentru concentrarea unei soluţii solide formate din K_2SO_4 şi $(NH_4)_2SO_4$. Calculul s-a efectuat luînd în considerare ca solvenţi apă şi soluţie saturată de sulfat de potasiu la temperatura de 25°C şi presiunea 1 atm.

Pentru acelaşi sistem s-a studiat influenţa consumului specific de solvent asupra gradelor de transformare α_i, β_i şi γ.

Notaţii

L_i - debitul de lichid după treapta i, kg/h;

S_i - debitul de solid după treapta i kg/h;

Lo - debitul de solvent, kg/h;

S_{n+1} - debitul de soluţie solidă iniţială, kg/h;

S_i - debitul de soluţie solidă finală, kg/h;

L_n - debitul de lichid pentru treapta n, kg/h;

l_i, l_n - fracţie de masă a K_2SO_4 în lichid după treapta i şi n;

s_i, s_{n+1} - fracţia de masă a K_2SO_4 în solid la ieşire şi intrare;

l_0 - fracţia de masă a K_2SO_4 în solvent;

s_i - fracţia de masă a K_2SO_4 în solidul rezultat la treapta i;

C_s - consumul specific de solvent, kg/solvent/kg soluţie finală;

n - numărul de trepte teoretice de contact;

l_i' - fracţia de masă a $(NH_4)_2SO_4$ în lichidul după treapta i;

α_i - gradul de dizolvare $(NH_4)_2SO_4$ după treapta i;

β_i - gradul de dizolvare pentru K_2SO_4 după prima treaptă.

Bibliografie

1. PETRESCU, S., Rev.Chim. (Bucureşti), **41**, nr. 5-6, 1990, p.429.
2. FILIPESCU, L. şi PINCOVSCHI, E., Echilibrul solid-lichid, .Aplicaţii în tehnologia sărurilor minerale, Ed.Tehnică, Bucureşti, 1980.
3. POZIN, M.E., Tehnologia îngrăşămintelor şi sărurilor minerale, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1959.
4. CALISTRU, C. şi LEONTE, C., Tehnologia substanţelor anorganice, Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1972.
5. PETRESCU, S., Teză de doctorat, Inst. Politehnic Iaşi, 1987.
6. ZDANOVSCHII, A. B. ş.a., Spravocinik experimentalnîh dannîh po rastvorimosti vodnosolevîh sistem I. Gosudarstvenoe naucinotehniceskoe izdatelistvo himiceskoi literaturî, Leningrad, 1953.

Intrat în redacţie : 20 XII 1990

ELENA MOCANU
DIANA RĂDOI
LADISLAU CSOMONTANYI

Studiul determinării fotocolorimetrice a urmelor de fenol în prezenţa hidroperoxizilor de etilbenzen şi izopropilbenzen

C.Z: 545. 81

The absorbance mesurements performed demonstrated, that the ethylbenzene hydroperoxide (max. concentration 5%), the isopropylbenzene hydroperoxide (max. concentration 10%), the acetophenone (max. concentration 5%) and the carbinoles (max. concentration 5%) present in the analyzed system do not disturb the phenol content determination in its concentration range of interest (i.e 0-100ppm)

The phenol, present in small concentrations (of the ppm order) in the alkyl aromatic hydrocarbons hydroperoxidation product, was photocolorimetrically, determined at 495 nm. The method is based on measuring the adsorbance of the coloured complex (i.e. red) formed following the phenol reaction with 4-aminoantipyrine in a basic medium, in the presence of potassium ferrocyanide.

This method allows the phenol determination in the presence of the alkylaromatic hydroperoxides found in the sample to be analyzed in concentrations of max. 10%.

Fenolul, produs nedorit la autooxidarea etilbenzenului şi izopropilbenzenului, rezultă în concentraţii mici (de ordinul ppm) în timpul procesului, prin descompunerea hidroperoxidului respectiv.

Acumularea fenolului în amestecul de reacţie poate duce la micşorarea vitezei de oxidare şi, în final, chiar la inhibarea procesului de oxidare. De aceea, a devenit necesară determinarea fenolului în amestecul de oxidare.

Preocupările de dozare analitică a fenolului (în prezenţa produşilor de oxidare a etilbenzenului) au cuprins o gamă largă de metode.

In literatura de specialitate sînt menţionate metode cromatografice (gaz-cromatografie, cromatografie în strat subţire) şi spectrofotometrice (în domeniile ultraviolet, vizibil şi infraroşu) de determinare a fenolului în prezenţa produşilor de oxidare a etilbenzenului şi izopropilbenzenului.

In ultimul timp, o metodă fotocolorimetrică frecvent utilizată pentru determinarea fenolului în concentraţii mici este metoda bazată pe formarea unui complex colorat al fenolului cu 4-aminoantipirina, în mediu bazic (amoniac, *p*H=9-10), în prezenţa fericianurii de potasiu ca oxidant. Colorantul format, de tip antipirilchinoniminic prezintă un maxim de absorbţie la o lungime de undă de 490±10nm.

Determinarea fenolului prin această metodă a fost realizată cu o eroare relativă de 2,5-5% [1].

Nici una dintre metodele fotocolorimetrice cu 4-aminoantipirina prezentate în literatura de specialitate nu determină fenolul în prezenţa hidroperoxizilor de etilbenzen şi izopropilbenzen.

Este menţionat doar studiul efectului apei oxigenate ca agent oxidant asupra reacţiei fenolului cu 4-aminoantipirina. Rezultatele experimentale au demonstrat că apa oxigenată interferează mai slab comparativ cu alţi oxidanţi, cum ar fi ClO^-, MnO^-_4, înregistrarea unor valori mai scăzute pentru absorbanţă fiind pusă pe seama oxidării fenolului [2].

Ing. ELENA MOCANU, chim. DIANA RĂDOI şi chim. LADISLAU CSOMONTANYI, Institutul de Energetică Chimică şi Biochimică - Bucureşti

Autorii acestui studiu au urmărit adaptarea metodei fotocolorimetrice cu 4-aminoantipirina la determinarea conţinutului de fenol în amestecuri de reacţie rezultate la oxidarea cu aer, în faza lichidă, a etilbenzenului şi izopropilbenzenului.

Partea experimentală

Pentru verificarea şi punerea la punct a metodei fotocolorimetrice de determinare a fenolului în prezenţa hidroperoxizilor de etilbenzen şi izopropilbenzen, cu 4-aminoantipirina, s-au preparat amestecuri sintetice cu substanţe purificate în laborator.

Etilbenzenul şi izopropilbenzenul au fost purificate prin spălare cu acid sulfuric concentrat, hidroxid de sodiu 5% şi apă, urmată de uscare pe clorură de calciu şi distilare de pe sodiu metalic.

Hidroperoxizii de etilbenzen şi izopropilbenzen au fost spălaţi cu soluţie de hidroxid de sodiu 3-5% pentru îndepărtarea urmelor de fenol.

Acetofenona a fost purificată prin distilare la presiune redusă.

Metilfenilcarbinolul şi dimetilfenilcarbinolul au fost purificaţi prin rectificare sub vid.

In vederea efectuării analizei fenolului s-au utilizat următorii reactivi:

- soluţie de 4-aminoantipirină 2%;
- soluţie de fericianură de potasiu 2%;
- soluţie de amoniac 2 N;
- fenol pur;
- soluţie-standard de fenol în etilbenzen pur şi în izopropilbenzen pur (0,5mg/ml);

Toţi reactivii utilizaţi au fost de puritate analitică. Determinările spectrofotometrice s-au realizat cu un spectrofotometru IAUC SF-20 VIS, în cuve de sticlă de 2cm.

Trasarea curbei de etalonare

In două serii de cîte 10 baloane cotate de 100 ml se introduc cu ajutorul unei biurete 0, 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18, 20 ml de soluţie standard de fenol în etilbenzen şi respectiv în izopropilbenzen. Se aduc la 100 ml cu solventul corespunzător. Soluţiile obţinute conţin 0, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100 ppm. fenol.

Din fiecare balon cotat se iau cu pipeta 5 ml şi se introduc într-o pîlnie de separare.Se adaugă 1 ml soluţie amoniac şi 100 ml apă distilată fiartă şi răcită. Se agită energic şi se lasă apoi în repaus pînă la completa separare a celor două faze. Se colectează stratul apos greu, care este filtrat prin hîrtia de filtru, îndepărtînd primii mililitri de filtrat.

Se iau 100 ml de filtrat şi se introduc într-un balon cotat de 50 ml, se adaugă 1 ml soluţie 4-aminoantipirină şi 1 ml soluţie fericianură de potasiu, agitînd uşor după fiecare adăugare. Se aduce la volum cu apă distilată (fiartă şi răcită), se omogenizează şi se lasă la întuneric 15 min.

Se transferă soluţia într-o cuvă optică de 20 mm şi se citeşte absorbţia cu filtru pentru lungimea de undă de 495 nm, aducînd la zero cu elementul zero al seriei.

Coloraţia complexului se menţine stabilă timp de 1 h, dacă este păstrat la întuneric.

Se trasează curbele $A=f(c)$

Analiza unei probe ce conţine fenol

Se iau 5 ml de probă, se introduc în pîlnia de separare şi se procedează, ca în cazul trasării curbei de etalonare.

Proba martor se prepară în felul următor:

Se introduc într-un pahar 100 ml apă distilată (fiartă şi răcită) şi 1 ml soluţie de amoniac 2N. Se iau 10 ml de apă tratată cu amoniac, se introduc într-un balon cotat de 50 ml, se adaugă 1 ml soluţie 4-aminoantipirină şi 1 ml soluţie fericianură de potasiu. Se agită uşor după fiecare adăugare. Se diluează la volum cu apă distilată şi se omogenizează.

Concentraţia fenolului din proba de analizat se calculează pe baza graficului de etalonare.

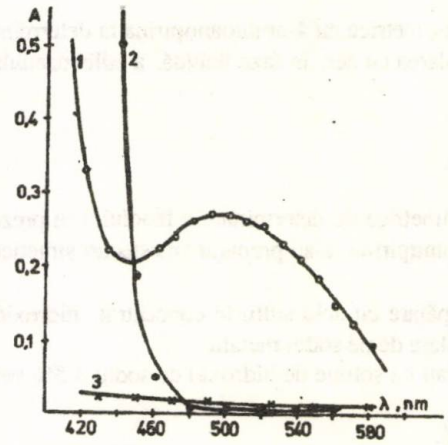


Fig. 1 Spectrele de absorbţie în vizibil ale complexului antipirinic (1) fericianurii de potasiu (2) şi 4-aminoantipirinei (3)

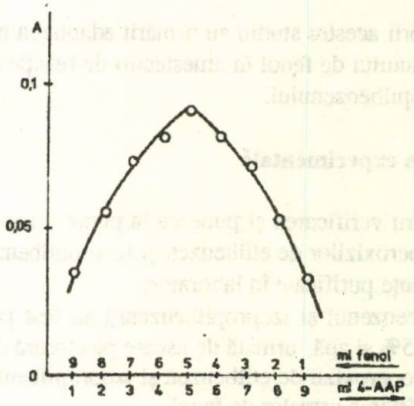


Fig.2 Determinarea raportului de combinare fenol: 4-aminoantipirină (ambele de concentraţii 10^{-3}M) la formarea complexului, prin metoda variaţiilor continue.

Rezultate şi discuţii

Fenolul din proba de analizat reacţionează în mediu bazic amoniacal (pH=9-10) cu 4-aminoantipirina, în prezenţa de fericianură de potasiu, formînd un complex antipirinic roşu, care are un maxim de absorbţie situat la 495 nm.

Reactivii utilizaţi, respectiv 4-aminoantipirina şi fericianura de potasiu, prezintă absorbţie minimă la această lungime de undă, deci nu interferează la determinarea cantitativă a fenolului (fig.1).

Pentru stabilirea raportului stoichiometric dintre reactanţi în condiţiile de lucru descrise, s-a utilizat metoda variaţiilor continue (seriile izomolare) a lui Job [3].

Studiul seriilor de soluţii izomolare, aşa cum reiese din graficul din figura 2, indică un raport molar de combinare fenol: 4-aminoantipirină de 1:1 la formarea complexului antipirinic.

Aplicînd metoda Job pentru determinarea constantei de instabilitate-metoda seriilor neechimoleculare (fig.3) şi formula:

$$K = \frac{c^{m+n+1}\, p^{n-1}\, [(pm+n)\, x-n]^{m+n}}{m^{n-1} n^{m-1}\, (p-1)^{m+n-1} [n-(m+n)x]}$$

unde:

x este volumul (ml)/ 10 de reactiv pentru care absorbanţa este maximă;

p - raportul concentraţiilor molare (în cazul de faţă, p=2);

c - concentraţia molară a speciei de determinat (în acest caz 10^{-3}M);

m, n - coeficienţii stoichiometrici ai reacţiei (în cazul de faţă m=n=1)

S-a obţinut pentru constanta de instabilitate o valoare egală cu $2,5.10^{-11}$.

Graficele de etalonare au fost calculate prin metoda celor mai mici pătrate, pentru două şiruri de cîte 10 valori experimentale, corespunzătoare unor soluţii de fenol de concentraţii 0-100 ppm în etilbenzen pur şi respectiv izopropilbenzen pur.

Pe domeniul de concentraţii studiat, legea Lambert-Beer este verificată.

Calculul efectuat a demonstrat că cele două drepte de calibrare (fenol în etilbenzen şi fenol în izopropilbenzen) au aceeaşi formă $y = 0,0028\, x - 0,01$ (fig.4).

Pentru verificarea influenţei produşilor de oxidare (hidroperoxid, acetofenonă şi carbinol) asupra reacţiei de culoare a fenolului cu 4-aminoantipirină, au fost preparate şi analizate soluţii de fenol, de concentraţii cunoscute, în amestec cu produşii de oxidare menţionaţi, rezultatele fiind sintetizate în tabelele 1-5.

De asemenea, s-a verificat influenţa prezenţei simultane în amestec a produşilor rezultaţi la oxidarea izopropilbenzenului (tabelul 6).

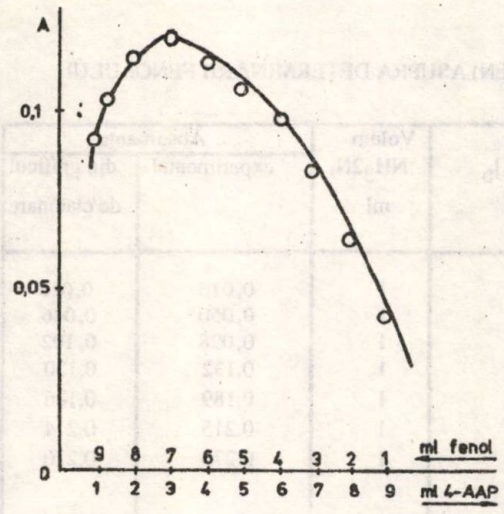


Fig.3. Determinarea constantei de instabilitate prin metoda seriilor neechimoleculare

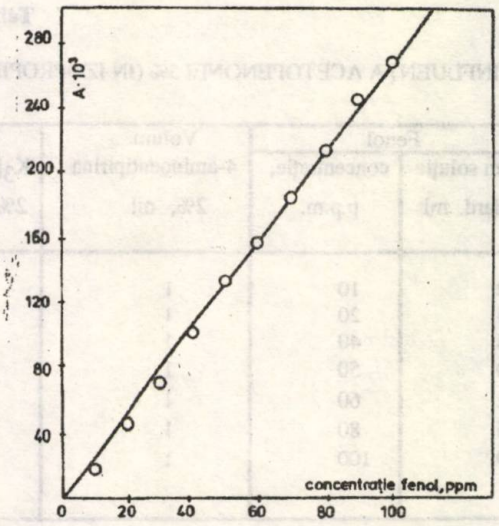


Fig. 4. Curba de etalonare pentru determinarea spectrofotometrică a fenolului

Tabelul 1

INFLUENȚA HIDROPEROXIDULUI DE ETILBENZEN 5% ASUPRA DETERMINĂRII FENOLULUI

Fenol		Volum	Volum	Volum	Absorbanța	
volum soluție-standard, ml	concentrație, p.p.m.	4-aminoantipirină 2%, ml	K_3 [Fe(CN)]$_6$ 2%, ml	NH_3 2N, ml	experimental	din graficul de etalonare
4	20	1	1	1	0,040	0,046
8	40	1	1	1	0,110	0,102
10	50	1	1	1	0,129	0,130
14	70	1	1	1	0,183	0,186
18	90	1	1	1	0,250	0,242
20	100	1	1	1	0,270	0,270

Tabelul 2

INFLUENȚA HIDRO PEROXIDULUI DE IZOPROPILBENZEN 10% ASUPRA DETERMINĂRII FENOLULUI

Fenol		Volum	Volum	Volum	Absorbanța	
volum soluție-standard, ml	concentrație p.p.m.	4-aminoantipirină 2%, ml	K_3 [Fe(CN)]$_6$ 2%, ml	NH_3 2N, ml	experimental	din graficul de etalonare
2	10	1	1	1	0,025	0,018
4	20	1	1	1	0,050	0,046
8	40	1	1	1	0,098	0,102
10	50	1	1	1	0,131	0,130
14	70	1	1	1	0,182	0,186
16	80	1	1	1	0,220	0,214
18	90	1	1	1	0,244	0,242
20	100	1	1	1	0,276	0,270

Tabelul 3

INFLUENŢA ACETOFENONEI 5% (IN IZOPROPILBENZEN) ASUPRA DETERMINĂRII FENOLULUI

Fenol		Volum	Volum	Volum	Absorbanţa	
volum soluţie-standard, ml	concentraţie, p.p.m.	4-aminoantipirină 2%, ml	$K_3[Fe(CN)]_6$ 2%, ml	NH_32N, ml	experimental	din graficul de etalonare
2	10	1	1	1	0,016	0,018
4	20	1	1	1	0,050	0,046
8	40	1	1	1	0,098	0,102
10	50	1	1	1	0,132	0,130
12	60	1	1	1	0,189	0,186
16	80	1	1	1	0,215	0,214
20	100	1	1	1	0,270	0,270

Tabelul 4

INFLUENŢA METILFENILCARBINOLULUI 5% (IN ETILBENZEN) ASUPRA DETERMINĂRII FENOLULUI

Fenol		Volum	Volum	Volum	Absorbanţa	
volum soluţie-standard, ml	concentraţie, p.p.m.	4-aminoantipirină 2%, ml	$K_3[Fe(CN)]_6$, ml	NH_32N ml	experimental	din graficul de etalonare
2	10	1	1	1	0,023	0,018
6	30	1	1	1	0.073	0,074
10	50	1	1	1	0,133	0,130
16	80	1	1	1	0,214	0,214
20	100	1	1	1	0,271	0,270

Tabelul 5

INFLUENŢA DIMETILFENILCARBINOLULUI 5% (IN IZOPROPILBENZEN) ASUPRA DETERMINĂRII FENOLULUI

Fenol		Volum	Volum	Volum	Absorbanţa	
volum soluţie-standard, ml	concentraţie, p.p.m.	4-aminoantipirină 2%, ml	$K_3[Fe(CN)]_6$, ml	NH_3 2N, ml	experimental	din graficul de etalonare
2	10	1	1	1	0,021	0,018
4	20	1	1	1	0,052	0,046
8	40	1	1	1	0,110	0,102
10	50	1	1	1	0,130	0,130
12	60	1	1	1	0,160	0,158
14	70	1	1	1	0,190	0,186
16	80	1	1	1	0,207	0,214
20	100	1	1	1	0,268	0,270

Tabelul 6

INFLUENŢA PREZENŢEI SIMULTANE A PRODUŞILOR DE OXIDARE A IZOPROPILBENZENULUI (HIDROPEROXID DE IZOPROPILBENZEN 10%, ACETOFENONĂ 5%, DIMETILFENILCARBINOL 5%) ASUPRA DETERMINĂRII FENOLULUI

Fenol		Volum	Volum	Volum	Absorbanţa	
volum soluţie standard, ml	concentraţie, p.p.m.	4-aminoantipirină, 2%, ml	$K_3[Fe(CN)]_6$, ml	NH_3 2N, ml	experimental	din graficul de etalonare
4	20	1	1	1	0,050	0,046
8	40	1	1	1	0,106	0,102
12	60	1	1	1	0,158	0,158
16	80	1	1	1	0,210	0,214
20	100	1	1	1	0,269	0,270

Tabelul 7

CALCULUL ERORII MEDII PĂTRATICE

Concentraţiile fenol, A_j p.p.m.	A_1	A_2	A_3	A_4	A_5	A_6	A_7	A_8	A_9	A_{10}	$\bar{A}$	σ
20	0,050	0,050	0,052	0,051	0,050	0,049	0,051	0,050	0,051	0,048	0,050	0,0011
40	0,103	0,100	0,102	0,103	0,108	0,103	0,098	0,106	0,103	0,104	0,103	0,0027
60	0,158	0,156	0,153	0,160	0,159	0,162	0,163	0,164	0,161	0,155	0,159	0,0031

Măsurătorile de absorbanţă efectuate au demonstrat că hidroperoxidul de etilbenzen (concentraţie maximă 5%), hidroperoxidul de izopropilbenzen (concentraţie maximă 10%), acetofenona (concentraţie maximă 5%), carbinolii (concentraţia 5%) prezenţi în sistemul de analizat nu perturbă determinarea conţinutului de fenol în domeniul de interes al concentraţiei acestuia (0-100 ppm).

Drept indicator al preciziei măsurătorilor s-a luat dispersia σ^2 sau eroarea medie pătratică $\sigma=\sqrt{\sigma^2}$. Măsurătorile s-au presupus independente şi de egală precizie (cu aceeaşi dispersie).

$$\sigma^2 = s^2 = \frac{1}{n-1}\sum_{i=1}^{n}(x_i - \bar{x})^2$$

unde:

$$x = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n} x_i$$ este media aritmetică a rezultatelor măsurătorilor

S-a estimat eroarea medie pătratică pentru trei serii de cîte zece măsurători de absorbţie corespunzătoare unor soluţii de fenol de concentraţii diferite (tabelul 7).

Concluzii

S-a elaborat o metodă de analiză spectrofotometrică cu 4-aminoantipirină pentru determinarea conţinutului de fenol (0-100 ppm) în probe de oxidat, rezultate la hidroperoxidarea etilbenzenului şi izopropilbenzenului. Eroarea relativă procentuală a metodei este de 1-3%.

Bibliografie

1.KORENMAN, YA.I.şi NEFEDOVA, T.A., Tr. Khim.Khim. Tekhnol., nr.2, 1975, p.96
2.NORWITZ, G., FARINO, J.şi KELIHER, P., Anal.Chem., 51, nr.11, 1979, p.1632
3.JOB, P., Ann.Chem., nr.9, 1928, p.113

Intrat în redacţie: 3V 1991

CONSTANTIN MĂRUŢOIU
ALEXANDRINA CENAN
RODICA GRECU
ARIANA MORARU

Caracterizarea pulberii de triacetat de celuloză R, utilizată ca fază staţionară în cromatografia pe strat subţire

C.Z. 544. 844

This paper presents the physical - chemical characteristics, as well as the chromatographic behaviour, of the R - cellulose triacetate powder as compared to the MN - cellulose triacetate, used as stationary phase in the thin layer chromatography.

In cromatografia de lichide alături de silicagel, alumină,celuloză şi poliamidă, acetilceluloză reprezintă un suport ideal. Interesul mare pentru acest tip de suport se explică prin faptul că acetilceluloza acoperă un număr mare de clase de substanţe, care pot fi separate şi identificate.

Acetatul de celuloză se obţine pornind de la materii prime diferite. Astfel s-a obţinut acetilceluloză din lemn [1], dar acest proces tehnologic este greoi datorită unor faze suplimentare, bumbac [2,3] sau din materiale intermediare şi produse finite din industria celulozei şi hîrtiei, cum ar fi pasta de hîrtie [4,5] şi hîrtia cromatografică [6,7].

Pentru a se obţine pulbere de triacetat de celuloză ce poate fi utilizată ca fază staţionară în cromatografia pe strat subţire, s-a acetilat celuloza R.Acetilarea pulberii de celuloză R, utilizată ca fază staţionară în cromatografia pe strat subţire s-a făcut cu anhidridă acetică, acid acetic în mediu de benzen, utilizînd acid sulfuric şi acid fosforic drept catalizatori.

Pentru a se caracteriza pulberile de acetat de celuloză obţinute s-a făcut un studiu comparativ privind granulometria, difractometria de raze X, suprafaţa specifică, gradul de alb, densitatea aparentă, absorbţia în IR, determinarea conţinutului în grupe acetil şi comportarea cromatografică, comparată cu pulberea de acetat de celuloză MN, utilizată în cromatografia pe strat subţire.

Partea experimentală

Distribuţia granulometrică. Măsurătoriile privind distribuţia granulometrică au fost efectuate cu ajutorul unui aparat de tip "Coltar Country" model ZB. Ca mediu de dispersie a pulberii de acetat de celuloză s-a utilizat apa distilată.

Difractometria de raze X. Difractogramele de raze X ale pulberii de triacetat de celuloză au fost obţinute cu ajutorul unui difractometru de tip "Philips".

Determinări de suprafaţă specifică. Suprafaţa specifică a fost determinată cu metoda BET, prin adsorbţie de Kripton la temperatura azotului lichid.

Gradul de alb. Pentru determinarea gradului de alb al pulberii de triacetat de celuloză R şi MN s-a utilizat un leucometru de tip " Specord ZV" cu filtru albastru.

Spectrometrie IR. Spectrele IR au fost înregistrate pe un spectrofotometru "Specord 75-IR Zeiss Jena" pe o probă sub formă de pastilă în prezenţă de bromură de potasiu, în domeniul 400-4000 cm^{-1}.

Dr. chim. CONSTANTIN MĂRUŢOIU, chim. ALEXANDRINA CENAN, fiz. RODICA GRECU şi chim. ARIANA MORARU, Institutul de Chimie Cluj - Napoca.

Densitatea aparentă. Această mărime a fost determinată prin cîntărirea unei cantităţi de 50 ml pulbere de triacetat de celuloză după o tasare manuală.

Determinarea conţinutului în grupe acetil. Pentru a se determina procentul de acid acetic legat se ia o probă de 1-1,5g triacetat de celuloză pulbere, care se introduce într-un balon cu fundul plat, cu capacitatea de 250ml şi se toarnă deasupra 20ml alcool etilic. Balonul se încălzeşte pe o baie de apă la 50-55°C, timp de 40min, după care se adaugă 20ml soluţie apoasă 0,5 N de hidroxid de sodiu. Balonul se închide şi se lasă în repaus la temperatura camerei timp de 2h. Paralel cu cele două probe de triacetat de celuloză se ia în lucru şi o probă martor, ce conţine 20ml alcool etilic şi 20ml soluţie 0,5N hidroxid de sodiu. După 2h soluţia din baloane se titrează cu acid clorhidric 0,5N în prezenţă de fenolftaleină.

Separări cromatografice. Testarea triacetatului de celuloză R ca fază staţionară în cromatografia pe strat subţire s-a realizat prin separarea unui amestec de hidrocarburi aromatice policiclice. In acest sens s-a ales următorul amestec de hidrocarburi: antracen, piren, dibenz(a,c) antracen, crisen, dibenz(a,b)antracen, benz(a)antracen.

Plăcile au fost preparate prin omogenizarea într-un pahar a 100g pulbere de triacetat de celuloză R, respectiv triacetat de celuloză MN, cu 150ml soluţie 2% CM celuloză timp de 5 min, după care pasta obţinută a fost depusă pe plăci de sticlă într-un strat de 0,3mm.

Probele au fost aplicate cu micropipete Brand, în volume de 5µl / spot, din soluţii etalon. Plăcile au fost developate în cameră N cromatografică, utilizîndu-se ca fază mobilă amestecul: alcool etilic- dicloretan-apă (20:10:1v/v). Detecţia componenţilor s-a realizat prin examinare în lumină UV la 254nm.

Rezultate şi discuţii

Rezultatele privind distribuţia granulometrică a pulberii de triacetat de celuloză sînt redate în tabelul 1. Din examinarea datelor, se constată o asemănare între cele două probe de triacetat de celuloză, diferenţele fiind practic nesemnificative. In privinţa vitezei de migrare a elementului aceasta este ceva mai mare în straturile cu triacetat de celuloză R, faţă de cele cu triacetat de celuloză MN, dar acest lucru nu a influenţat calitatea separării.

Tabelul 1

REPARTIŢIA GRANULOMETRICĂ PE INTERVALE DE DIMENSIUNI A PARTICULELOR DIN CELE DOUĂ PROBE DE TRIACETAT DE CELULOZĂ, %

Denumirea probei	sub 2,5µm	între 2,5-5µm	între 5-10µm	între 10-20µm	între 20-40µm	între 40-60µm	între 60-80µm
Triacetat de celuloză MN	0,15	1,83	22,21	50,30	29,90	16,10	-
Triacetat de celuloză R	0,10	1,09	16,21	40,11	28,65	13,20	0,64

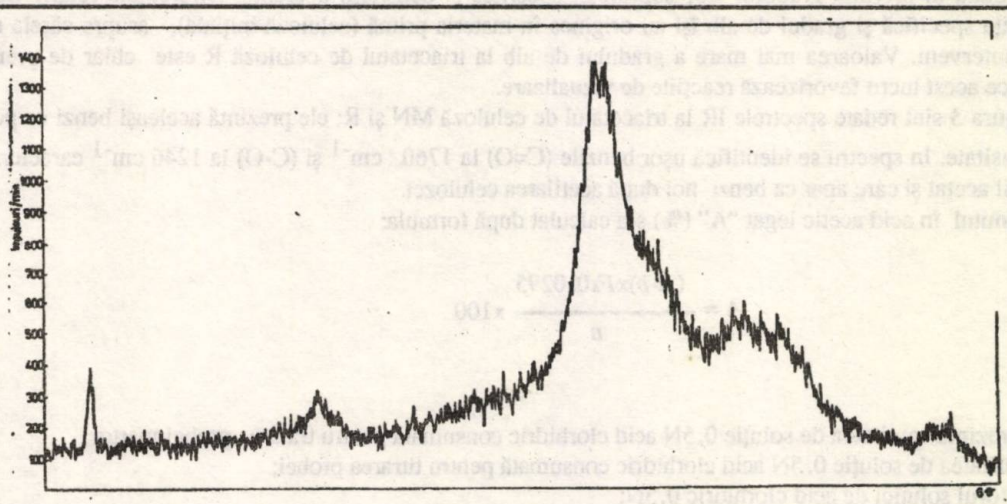


Fig. 1. Difractograma de raze X pentru triacetat de celuloză MN

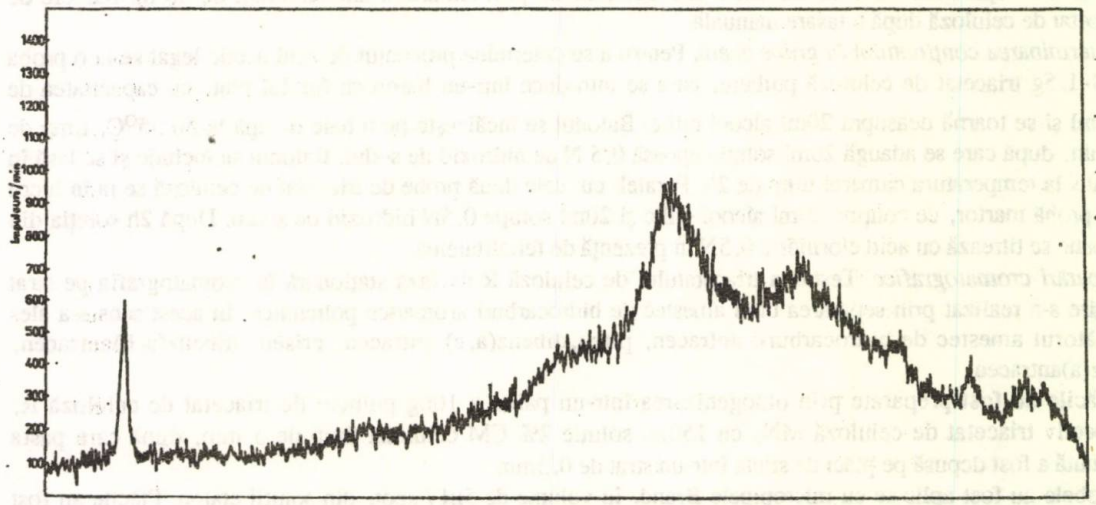


Fig. 2. Difractograma de raze X pentru triacetat de celuloză R

Tabelul 2

VALORILE SUPRAFEŢEI SPECIFICE GRADULUI DE ALB ŞI DENSITĂŢII APARENTE A PULBERII DE TRIACETAT DE CELULOZĂ PENTRU CROMATOGRAFIA PE STRAT SUBŢIRE

Probă	Suprafaţa specifică, m^2/g	Gradul de alb, %	Densitatea aparentă, g/cm^2
Triacetat de celuloză MN	13,80	87,70	0,30
Triacetat de celuloză R	10,10	89,45	0,30

Difractogramele de raze X obţinute sînt redate în figurile 1 şi 2.Comparînd cele două difractograme se poate observa că gradul de cristalinitate al celor două straturi este apropiat, fapt ce atestă o structură asemănătoare.

In tabelul 2 sînt redate rezultatele referitoare la unele proprietăţi texturale şi fizice: suprafaţa specifică, gradul de alb, densitatea aparentă. Din examinarea datelor din tabelul 2 se constată o identitate foarte bună în privinţa gradului alb, suprafeţei specifice şi densităţii aparente. Diferenţele relativ mici la suprafaţa specifică şi gradul de alb îşi au originea în materia primă (celuloză iniţială), asupra căreia nu se poate interveni. Valoarea mai mare a gradului de alb la triacetatul de celuloză R este chiar de preferat, deoarece acest lucru favorizează reacţiile de vizualizare.

In figura 3 sînt redate spectrele IR la triacetatul de celuloză MN şi R; ele prezintă aceleaşi benzi ca poziţie şi intensitate. In spectru se identifică uşor benzile (C=O) la 1760 cm^{-1} şi (C-O) la 1246 cm^{-1} caracteristice grupării acetat şi care apar ca benzi noi după acetilarea celulozei.

Conţinutul în acid acetic legat "A" (%) s-a calculat după formula:

$$A = \frac{(a-b) \times F \times 0,0295}{n} \times 100$$

unde:

-*a*, reprezintă cantitatea de soluţie 0,5N acid clorhidric consumată pentru tratarea probei martor;
-*b*, cantitatea de soluţie 0,5N acid clorhidric consumată pentru titrarea probei;
-*F*, factorul soluţiei de acid clorhidric 0,5N;
-*n*, cantitatea de probă cîntărită;
-0,0295 reprezintă coeficientul de exprimare în grupe acetaţi.

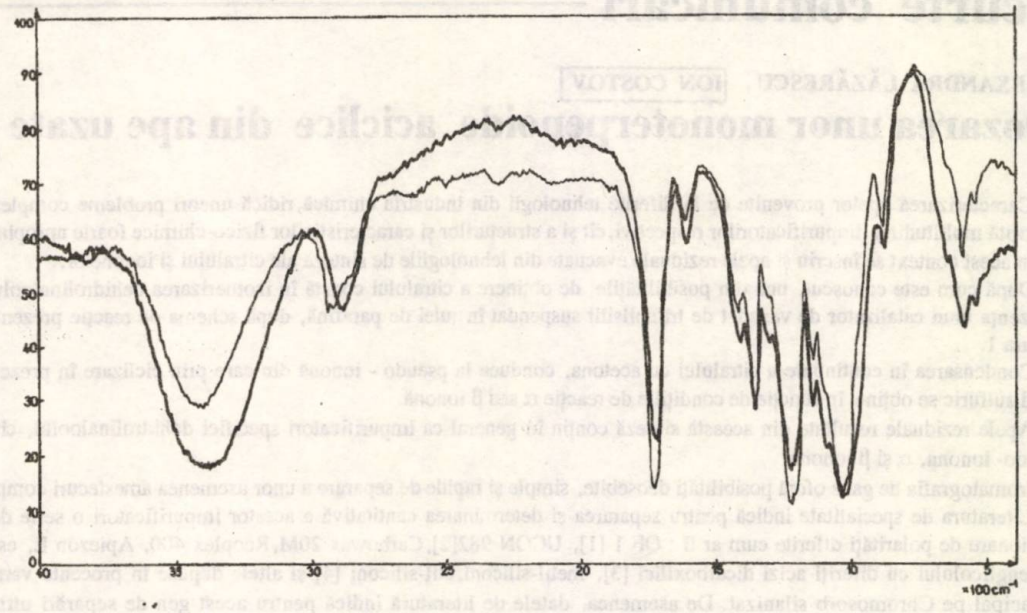


Fig.3 Spectrele IR pentru triacetatul de celuloză R şi MN

Tabelul 3

VALORILE hR_f ALE UNOR HIDROCARBURI AROMATICE SEPARATE PE PLĂCI CU TRIACETAT DE CELULOZĂ R ŞI TRIACETAT DE CELULOZĂ MN

Compusul studiat	Valorile hR_f triacetat de celuloză	
	R	MN
Antracen	68,50	69,00
Piren	66,00	66,30
Dibenz/a, c/antracen	62,00	62,70
Crisen	50,00	50,00
Dibenz/a, b/antracen	62,30	61,80
Benz/a/antracen	60,00	60,90

Rezultatele obţinute sînt de 50,05% pentru triacetatul de celuloză R şi 50,15% pentru triacetatul de celuloză MN.Intrucît valorile sînt foarte apropiate înseamnă că gradul de acetilare este identic.

Rezultatele obţinute la separarea unor hidrocarburi aromatice policiclice sînt prezentate sînt tabelul 3.

Examinarea valorilor hR_f pentru seria de hidrocarburi aromatice separate prin cromatografia pe triacetat de celuloză prezintă unele mici diferenţe care nu influenţează separarea substanţelor.

In concluzie, din analiza datelor rezultă că pulberea de triacetat de celuloză R prezintă caracteristici similare cu triacetatul de celuloză MN, deci poate fi utilizat cu succes ca fază staţionară în cromatografia pe strat subţire.

Bibliografie

1.MERK, E., A.G., Brevet Olanda, nr.6414438; C.A., **64**, 1966, 4310 a
2.MILLER, J.M. şi KIRCHNER, J.G., Anal. Chem., **26**, 1954, p.2002
3.LUDWING, E., Z.Chem., nr.5, 1965, p.186
4.LANDMARK, H., HOGENSTAD, A.K. şi PRYDZ, S., J.Chomatogr., **46**, 1970, p.267
5.TOUCHSTONE, J.C., Quantitative Thin Layer Chromatography, ed. John Wiley and Sons, New York, 1973
6.SPOTSWOOD, T.M., J.Chromatogr., **3**, 1960, p.101
7.INOVE, M. şi TAMMERA, Z., Brevet S.U.A., nr.3598995, 1971

Intrat în redacţie: 28V1991

Scurte comunicări

ALEXANDRA LĂZĂRESCU, ION COSTOV

Dozarea unor monoterpenoide aciclice din ape uzate

Caracterizarea apelor provenite de la diferite tehnologii din industria chimică, ridică uneori probleme complexe atît datorită multitudinii impurificatorilor respectivi, cît şi a structurilor şi caracteristicilor fizico-chimice foarte apropiate.

In acest context se înscriu şi apele reziduale evacuate din tehnologiile de sinteză ale citralului şi iononelor.

După cum este cunoscut, una din posibilităţile de obţinere a citralului constă în izomerizarea dehidrolinaloolului în prezenţa unui catalizator de vanadat de trifenilsilit suspendat în ulei de parafină, după schema de reacţie prezentată în figura 1.

Condensarea în continuare a citralului cu acetona, conduce la pseudo - iononă din care prin ciclizare în prezenţă de acid sulfuric se obţine în funcţie de condiţiile de reacţie α sau β iononă.

Apele reziduale rezultate din această sinteză conţin în general ca impurificatori specifici dehidrolinaloolul, citralul, psudo- ionona, α şi β ionona.

Cromatografia de gaze oferă posibilităţi deosebite, simple şi rapide de separare a unor asemenea amestecuri complexe.

Literatura de specialitate indică pentru separarea şi determinarea cantitativă a acestor impurificatori o serie de faze staţionare de polarităţi diferite cum ar fi : QF 1 [1], UCON 982[2], Carbowax 20M, Reoplex 400, Apiezon L, esteri ai etilenglicolului cu diferiţi acizi dicarboxilici [3], metil-siliconi, etil-siliconi [4] şi altele depuse în procente variate în principal pe Chromosorb silanizat. De asemenea, datele de literatură indică pentru acest gen de separări utilizarea coloanelor capilare [5-7].

Pe baza datelor de literatură şi în urma unor încercări preliminare s-au selectat două faze staţionare de polarităţi relativ apropiate şi anume OV - 210 şi OV - 225.

Aceste două faze staţionare au fost testate în amestec fiind depuse în proporţii variate pe Chromosorb W-HP 0,15 - 0,2 mm. In acest scop s-au utilizat soluţii sintetice ce conţineau dehidrolinalool, citral, pseudo - ionona α şi β ionona, la care s-a adăugat şi 1-tetradecanolul ca standard intern.

In toate experimentările s-a lucrat în regim programat de temperatură în intervalul 80 - 150°C, cu o viteză de încălzire de 5°/min, cu un debit de azot de 20 ml/min, cu o viteză de înaintare a hîrtiei de 30 cm/h şi cu un detector cu ionizare în flacără de hidrogen.

Coloanele au fost confecţionate din sticlă, cu lungimea de 1,5m şi diametrul interior de 1,75 mm. Rezultatele parţial promiţătoare s-au obţinut cu o coloană care conţinea 4% OV -225 şi 1% OV - 210.

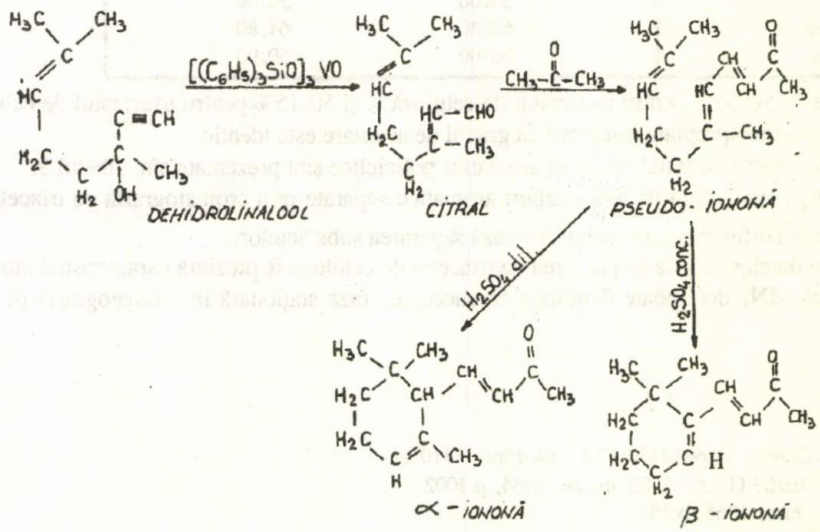


Fig.1. Schema reacţiei de sinteză a citralului şi iononelor

Chim. ALEXANDRA LĂZĂRESCU, I.C.P.E.A.R. - Bucureşti

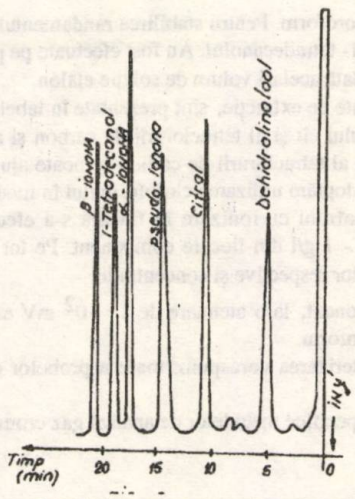


Fig.2. Separarea gaz cromatografică a unor impurificatori specifici din apele uzate de la sinteza citralului şi iononelor

Se asigură în acest mod separarea corespunzătoare a tuturor componenţilor cu excepţia α iononei şi a tetradecanolului, la care picurile respective erau insuficient diferenţiate.

Pentru a mări polaritatea coloanei respective, am adăugat la amestecul format din cele două faze staţionare menţionate şi 0,5% SP-2340.

Rezultatele experimentale obţinute în condiţiile menţionate anterior sînt prezentate în figura 2, din care se constată o separare mulţumitoare a fiecărui component, factorul de separare este supraunitar, iar picurile respective au forma perfect simetrică.

Intrucît apele reziduale studiate conţineau cantităţi de ordinul 5-10 mg/l din compuşii respectivi, a fost necesară utilizarea unei tehnici de concentrare prin extracţie a acestora din ape. In acest sens s-au efectuat extracţii cu eter etilic,

Tabelul 1

RANDAMENTELE TOTALE DE EXTRACŢIE OBŢINUTE CU SOLVENŢII TESTAŢI PENTRU FIECARE IMPURIFICATOR

Component	Randamente extracţie % în : Eter etilic	n - Hexan	Benzen	Tetraclorura de carbon	Cloroform
Dehidrolinalool	89,3	91	91	93,2	93,5
Citral	87	86,1	87,7	90,3	91,4
Pseudo - ionona	85,2	87,2	88,6	93	90,6
α - Ionona	84,3	85,6	86,1	89,6	94,1
β - Ionona	84,6	84,2	85,7	89,4	93,7
1 - Tetradecanol	90	89,7	91	93	93,5

n -hexan , benzen, tetraclorură de carbon şi cloroform. Pentru stabilirea randamentului de extracţie s-a preparat o soluţie sintetică în apă, cu toţi componenţii , inclusiv 1- tetradecanolul. Au fost efectuate pe probe paralele, cinci extracţii cu cîte 10 ml din fiecare solvent, utilizînd de fiecare dată acelaşi volum de soluţie etalon.

Rezultatele obţinute, exprimate ca randamente de extracţie, sînt prezentate în tabelul 1 din care se constată că cele mai bune randamente se obţin în cazul cloroformului cît şi al tetraclorurii de carbon şi apoi al eterului etilic. De menţionat este faptul că, atît în cazul cloroformului cît şi al tetraclorurii de carbon se poate ajunge la randamentele indicate numai după trei extracţii, ceea ce ne-a determinat să adoptăm utilizarea cloroformului în mod curent.

Verificarea liniarităţii de răspuns a detectorului cu ionizare în flacără s-a efectuat cu soluţii etalon preparate în cloroform, în intervalul de concentraţie 0,01 - 1 g/l din fiecare component. Pe tot domeniul de concentraţii testat s-a observat o bună corelaţie între suprafaţa picurilor respective şi concentraţie.

Limita de sensibilitate pentru fiecare component, la o atenuare de $1 \cdot 10^2$ mV este de 1 mg/l şi a fost stabilită prin diluţii succesive ale unei soluţii etalon în cloroform.

Metoda propusă este rapidă, asigură caracterizarea corespunzătoare a probelor de ape uzate cu un grad ridicat de reproductibilitate a rezultatelor.

Limitele de eroare se încadrează în limitele specifice metodelor de analiză gaz cromatografică.

Bibliografie

1. THIEME, H., BENECKE, R. şi BROTKA, J., Zentralbl. Pharm. Pharmakother. Laboratorium diagn., **119**, 1980, p.953 din Chem.Abstr. **94**, 1981, 36417w.
2. GLASL, H. şi SCHARFENBERGER, E., GIT Fachz. Lab.**5**, 1981, p.32 din Chem. Abstr. **95**, 1981, 156347 r.
3.ZEN'KO, I.V., POGODINA, L.I., PERTSOVSKII, A.L., şi VOITEKHOVSKAYA , G.I., Vestsi.Akad. Nauk, BSSR.Ser.Khim.Navuk **6**, 1980, p.8 din Chem.Abstr. **94**, 1981, 90417 j.
4.THEN, M., Olaj, Szappan, Kozmet **35**, 1986, p.112 din Chem. Abstr. **107** , 1987, 46033 u.
5.BAZYL'CHIK, V.V, MISTRYUKOV, E.A., FEDOROV, P.I. şi BERYAEVA, K.V., J.Chromatogr. **291**, 1981, p.416.
6. STAROSCIK, J. şi WILSON, A., J.Agric.Food.Chem. **30**, 1982, p.507 din Chem.Abstr. **96**, 1982, 187075 a.
7. BRANDAUER, H.I., ZIEGLERE., Aetherische Oele, Ergeb. Int. Arbertstag **66**, 1979 - 80 din Chem.Abstr. **97**, 1982, 115152 w.

Intrat în redacţie : 24 X 1990

INDUSTRIA APEI IN EUROPA
(Londra 15 - 16 martie 1993)

Financial Times organizează la Londra, în perioada 15 - 16 martie 1993, o conferinţă pe tema industria apei în Europa. La această manifestare vor participa personalităţi binecunoscute care vor comenta problemele deosebit de importante din acest domeniu, ca de exemplu : standardele de calitate, costurile legate de lucrările de îmbunătăţire a calităţii existente a apei şi de modernizare, precum şi probleme ale producătorilor de echipamente pentru acest sector.

Se vor discuta de asemenea probleme legate de severitatea măsurilor de control, privatizarea şi posibilitatea extinderii pieţelor existente şi a experienţei acumulate în acest domeniu în Europa de est.

Relaţii suplimentare se pot obţine la adresa :

Financial Times Conference Organization

102 - 108 Clerkenwell Road, London,

EC1M5SA, UK,

tel. : 071 - 8149770,

telex : 27347 FT CONF G fax 071 - 873 3969/3975

BIOTEHNOLOGIE

Complexarea biologică III

Există suficiente situaţii în care importanţa formării complecşilor este pentru biosisteme evidentă, iar consecinţele complexării sunt bine cunoscute şi detaliat descrise.

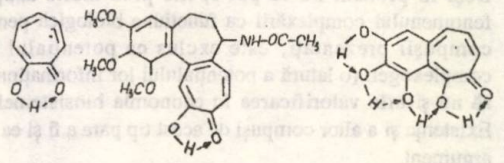
Prezentarea cîtorva dintre aceste situaţii a şi fost făcută în numărul trecut. Dar în afara acestor împrejurări favorabile cunoaşterii noastre, există încă o bogată realitate de compuşi şi fenomene, care se manifestă în biosisteme fără ca asupra rolului lor să se fi proiectat măcar umbra unei întrebări. In acest sens, prezentarea cîtorva cazuri, ar putea cel puţin sugera unele direcţii de pospecţiune pentru o viitoare cercetare sistematică. In alţi termeni, este vorba de compuşi care există în biosisteme, manifestă potenţial complexogen, dar nu sunt cunoscuţi pentru rolul complecşilor formaţi în vreun metabolism oarecare.

Inainte de a trece la prezentarea unei clase de metaboliţi foarte caracteristici biosistemelor (acizii organici) ar fi util să se arunce o scurtă privire şi asupra unor compuşi foarte caracteristici biosistemelor vegetale (este vorba de fenoli). Este cu atît mai oportun să fie întreprins un asemenea demers, cu cît unii dintre aceşti compuşi, sau unii dintre derivaţii lor (chinonele) au sfîrşit prin a juca un rol foarte important în evoluţia generală a tuturor biosistemelor. Este vorba de chinonele cu funcţiune vitaminică, hormonală etc.

Din această categorie, a compuşilor fenolici, se detaşează prin importanţa lor deosebită compuşii polifenolici şi compuşii chinonici polifenolici. Aceştia din urmă au o importanţă cu totul excepţională din punct de vedere al formării complecşilor.

In momentul de faţă constituie o realitate bine cunoscută şi energic recunoscută în chimia organică faptul că hidroxichinonele au un foarte ridicat potenţial complexogen. Sunt deosebit de atractivi din acest punct de vedere compuşii de tip chinhidronic în care cele două funcţiuni (fenol chinogen şi chinonă) coexistă în aceeaşi moleculă formînd structuri, pe care le numim chinhidrone intramoleculare. Ceea ce este încă şi mai interesant , există în natură şi compuşi care pot fi consideraţi semichinhidrone intramoleculare deoarece ei conţin (în poziţii caracteristice şi totodată complexogene) jumătate din grupele, care definesc cele două funcţiuni, adică o grupare C0 şi o grupare enolică orto-poziţionată.

In figura 1 sunt prezentate trei asemenea exemple. Este vorba de compuşii de tip:(I), α-hidroxitropolon, care ca atare nu se găseşte în natură (dar care prezintă un număr cu adevărat impresionant de derivaţi sintetizaţi de unele mucegaiuri şi conifere, printre care se numără chiar şi derivaţi azulenici); (II), colchiceina, găsită în



(I) (II) (III)

Fig.1

Colchicum autumnale şi (III), purpurogalina, compus foarte răspîndit în numeroase taninuri. In legătură cu purpurogalina, în afara formulării (care ne aparţine), este de reţinut că ea se formează prin acţiunea peroxidazei asupra pirogalolului, dar aşa cum reiese din unele experimente ale noastre ea se formează la fel de bine şi din acidul galic, decurgînd cu decarboxilare concomitentă.

Acest proces ar fi de natură să explice prezenţa purpurogalinei ca însoţitor al taninurilor. Indiferent ce presupunere s-ar face în legătură cu acest compus, este în afara oricărei indoieli faptul că formarea sa nu este întîmplătoare şi în nici un caz indiferentă biosistemului, căci acesta manifestă un interes cert în translocarea sa, realizînd solubilizarea ei (este foarte puţin solubilă) prin glicozilare (şi nota bene, glicozilare la unul din oxidrilii fenolici ai ciclului benzenic). Aparte de aceste consideraţii se poate observa că cei trei compuşi conţin o zonă structurală hidroxicetonică a cărei fizionomie chimică este cea a unei hidroxichinone. In privinţa hidroxitropolonei simple, formarea complecşilor metalici chelatici este foarte bine cunoscută şi studiată. Poate ar fi bine să se reţină şi faptul că structura α-hidroxitropolonică este izomeră structurii acidului benzoic (în care în anumite condiţii se şi transformă, fiind un caz de vinilogie). Despre rolul său fiziologic, însă, nu există semnalări consistente. In schimb colchiceina este bine cunoscută ca inhibitor al diviziunii celulare mitotice, fără însă a se cunoaşte exact intimitatea mecanismului. Existenţa unor analogi cu OH metilat face să se conchidă că prezenţa hidrogenului fenolic nu este obligatorie pentru exercitarea funcţiunii fiziologice. Implicit, deci, importanţa chelatizării, ca fenomen restrictiv al funcţiunii fiziologice, nu poate fi susţinută. In privinţa purpurogalinei se poate afirma, fără riscuri prea mari de a greşi, că prezintă un potenţial complexogen foarte ridicat. Capabilă de a stabili 4 legături de hidrogen (L_H) intramoleculare, care închid tot atîtea cicluri chelatice, purpurogalina prezintă de fapt o foarte întinsă zonă de legare chelatică, a cărei semnificaţie fiziologică chiar dacă în prezent nu se întrevede, ea există cu siguranţă. In mod asociativ se

remarcă faptul că, cel puţin în natură, nu se cunoaşte ca avînd importanţă (şi ca fiind cel puţin prezentă) o substanţă de felul α-hidroxiciclopentadienonei, fapt nu tocmai surprinzător, dacă se consideră înclinaţiile opuse ale celor două tipuri de structuri aromatice (structura C_5 este anionică, în timp ce structura C_7 este cationică).

Deşi în prezent nu se pot spune prea multe asupra fenomenului complexării ca funcţiune biologică pentru compuşii prezentaţi, este exclus ca potenţialul lor complexogen (o latură a potenţialului lor informaţional) să nu-şi afle valorificarea în economia biosistemelor. Existenţa şi a altor compuşi de acest tip pare a fi şi ea un argument.

In figura 2 sunt prezentaţi mai mulţi compuşi dintre care, capul de serie (IV), juglona, găsit foarte abundent mai ales în cojile verzi de nuci (Juglans regia L.) este un compus hidroxichinonic, despre care se poate spune că este, în parte, o chinhidronă intramoleculară. In mod obişnuit se prezintă sub formă (redusă) de β-glicozid, ceea ce îi amplifică solubilitatea, astfel încît să îi fie facilitată translocaţia şi participarea la diferite reacţii în soluţie. Este evident că în asemenea condiţii compusul are şi posibilitatea de a funcţiona ca un agent complexant (cu eliberarea concomitentă a zahărului, şi deci procesul complexării poate fi însuşi cauza ruperii legăturii glicozidice). In mod normal odată cu procesul hidrolizei, agliconului (1,4,5, trihidroxinaftalina, care era glicozilată cu glucoză la OH nr. 4) suferă şi un proces oxidativ foarte rapid prin care se formează juglona. Acest proces oxidativ este de o mare specificitate, căci dacă ar fi neselectiv atunci oxidarea ar conduce la 4 hidroxi-1,5 naftochinonă (evident forma 4-glicozilată). Problema este : ne găsim în faţa unei alegeri sau în faţa neputinţei sterice de oxidare a glicozidului?. Totuşi cele mai importante substanţe, pentru scopul propus aici rămîn chinhidronele intramoleculare propriu-zise, capabile de manifestarea unui foarte ridicat potenţial complexogen. Un asemenea potenţial este interesant, printre altele, şi prin bifuncţionalismul lor, care conduce la foarte mari posibilităţi de asociere, inclusiv de autoasociere (polimerizare prin complexare). Dar ceea ce face din aceşti compuşi un element foarte interesant al structurii biosistemelor este un anumit fel de izomerie conform căreia este greu de precizat care structură este chinoidă şi care benzoidă[1], motiv pentru care acolo unde a fost posibil am recurs la o formulare originală capabilă să reflecte această realitate [2].

Evident, această mare mobilitate structurală (de fapt fluiditate electronică) nu putea rămîne fără consecinţe în planul exploatării sale fiziologice în cadrul biosistemelor. Ceea ce se poate reţine ca bine stabilit este faptul că asemenea structuri se găsesc din abundenţă la nivelele inferioare de evoluţie şi în regimul vegetal. Acest fapt traduce desigur o anumită fizionomie metabolică a acestei zone a biosferei.

Prin urmare, depăşind chestiunea semichinhidronelor intramoleculare, este momentul unei examinări foarte succinte a problemei chinhidronelor intramoleculare. Cel mai caracteristic compus în această privinţă este compusul (V), naftazarina. Aceasta este un derivat al naftalinei şi posedă în cele 4 poziţii α(1,4,5,8) două grupări CO chinonice şi două grupări OH fenolice, fapt ce ar duce la ideea repartizării a cîte două grupări pe fiecare ciclu benzenic (evident, două de acelaşi fel).

Dacă ele ar fi repartizate 2 grupe CO/un nucleu şi 2

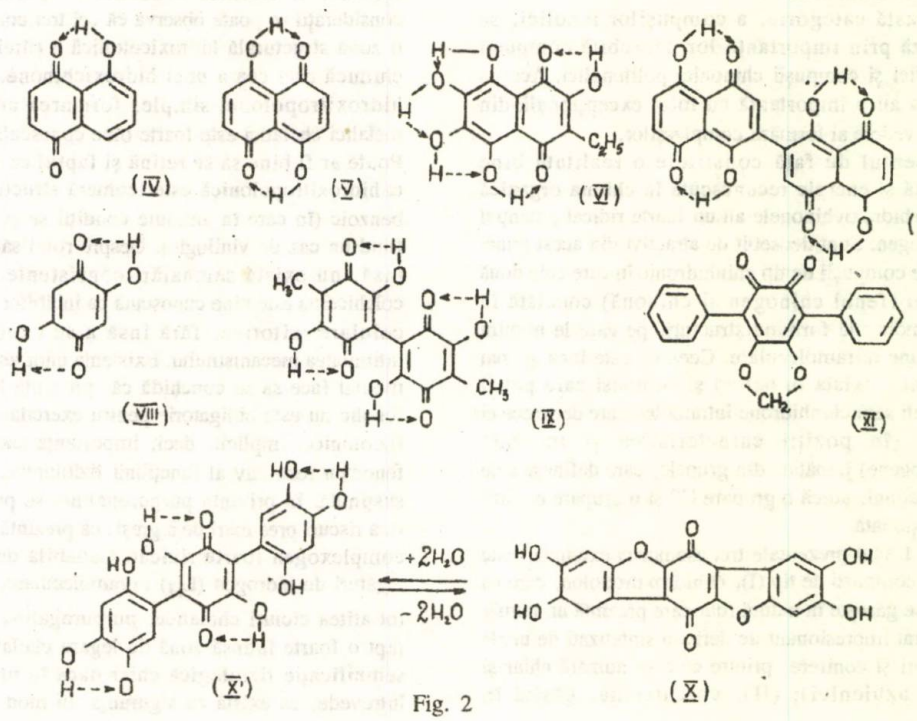


Fig. 2

grupe OH/un nucleu ar însemna că unul din nuclee, este chinonic, în timp ce al doilea este fenolic, formînd o chinhidronă intramoleculară. Deşi au fost evidenţiate ambele tipuri de reactivitate (hidroxifenolică şi carbonilchinonică) localizarea lor nu a putut fi realizată, cele două nuclee comportîndu-se ca fiind în mod concomitent chinoide şi benzoide. Pentru a realiza această dilemă am renunţat la formularea clasică, în care un nucleu avea structura p-benzochinonei, iar celălalt pe cea a hidrochinonei şi am adoptat structura prezentă în figura 2. In acest fel, deşi există două cicluri, care ar putea separa cele două structuri (benzoidă şi chinoidă), am reprezentat structura unitară, în care fiecare ciclu este şi benzoid şi chinoid în acord cu imposibilitatea practică a individualizării celor două structuri şi conferind fiecărui inel benzenic o bifuncţionalitate complementară cu celălalt. Acest fenomen, care traduce o mare mobilitate a structurii electronice a compusului a găsit o anumită valorificare fiziologică în unele biosisteme. Deşi naftazarina, ca atare nu este întîlnită în natură, formarea ei este indiscutabilă deoarece există în mediile de cultură ale fungului Streptomyces coelicolor produsul dimerizării sale dehidrogenante, protoactinorhodina, compusul (VII). Se cunosc de asemenea şi unii derivaţi ai protoactinorhodinei. In ceea ce priveşte naftazarina, ca şi în cazul hidroxitropolonei, deşi nu este cunoscută ca atare în natură, ci doar ca intermediar al dimerizării, există totuşi suficienţi derivaţi ai ei dintre care amintim numai alcanina şi alcanana, care posedă în poziţia orto faţă de gruparea CO o catenă pentanică avînd în poziţia 4(de la nucleu) un radical metil.

Asupra posibilităţilor de formare a complecşilor metalici (şi nu numai) între grupele CO şi OH din poziţiile 1,8 şi 4,5 nu este cazul să se mai insiste, ele fiind deja bine cunoscute din chimia organică a coloranţilor textili.

Tot din seria naftalinei şi evident cu un potenţial complexogen foarte ridicat face parte şi compusul (VI) echinocromul, compus cu un rol fiziologic foarte bine definit (hormon al ariciului de mare-Arbacia pustulosa). Compusul este o naftazarină trihidroxilată, avînt un substituent alchil (etil) la nucleul chinonic (situaţie care aminteşte pe departe structura vitaminei K, sugerînd chiar un anumit raport de filiaţie). Un caz analog de chinhidronă intramoleculară cu potenţial chinogen, îl constituie 2,5 dihidroxiparabenzochinona (VIII) ,care de asemenea, ca şi naftazarina, nu se găseşte în natură ca atare, însă are o abundentă serie de compuşi derivaţi. Dintre aceştia se remarcă oosporina (IX) produsă de fungii Oospora colorans şi Chaetomium aureum şi care aşa cum se observă se formează, ca şi protoactinorhodina, tot prin dimerizare dehidrogenată. Existenţa celor două grupe metil au în această situaţie un efect definitiv de întrerupere a unei eventuale continuări a procesului dehidrogenant, care ar duce la ataşarea altor nuclee fenolice după acelaşi mecanism. Ideea unui asemenea proces nu este o simplă fantezie exclusă de logica biosistemelor, deoarece se cunosc numeroşi compuşi trifenilici formaţi pe această cale.Unul dintre aceştia, acidul teleforic (X) produs de Telephora, Hydnum ferrugineum, Polystictus versicolor, Cantharellus multiplex şi Lobaria retigera şi se formează prin deshidratarea compusului (X), care este un derivat trifenilic al 2,5 dihidroxiparabenzochinonei.

Se constată şi în cazul chinhidronelor naturale ale benzenului ca şi ale celor ale naftalinei o preferinţă a biosistemelor pentru formele parabenzochinoide faţă de formele orto. Numai în cazul benzenului se cunoaşte o singură situaţie în care un derivat trifenilic al 2,5 dihidroxiparabenzochinonei este obligat la adaptarea unei structuri o-chinoide prin blocarea celor două grupe OH fenolice, vecine prin condensare cu CH_2O. Este vorba de compusul (XI), flebiarubrona produsă de Phlebia strigosozonata [3]. Inutil să se mai adauge că acest compus are un potenţial complexogen foarte limitat şi că deformilarea îl va amplifica, dar o va face după ce prin izomerizare se va restaura structura p-benzochinonică. Asupra acestui proces de blocare a celor 2 oxidrili vecini prin acetalizarea cu CH_2O ar fi necesar să se reţină faptul că "procedeul" mai este aplicat şi în alte situaţii, niciodată însă (după cunoştinţa noastră) cu asemenea consecinţe (eliminarea structurii parachinonice în favoarea celei ortochinonice). Din contră, manevra are de obicei drept consecinţă eliminarea posibilităţii de formare a structurii ortochinonice.Iată că aici acelaşi proces are consecinţe inverse. Asupra caracterului aşa-zis întîmplător al acestui proces avem rezerve serioase, deoarece ne aflăm în situaţia fericită de a putea vorbi despre un proces cu o determinare enzimatică, pe care o apreciem ca foarte deosebită. Manevrarea, sub o anumită formă a CH_2O implică folosirea unui cofactor cu totul special (acidul pteroilglutamic aflat în dispoziţia structurală adecvată. Compusul are o istorie şi o vechime remarcabilă, fiind cunoscut ca factor vitaminic pentru bacterii (deci procariotele aflate la începutul evoluţiei biosistemelor)[4]. El are o mare stabilitate, înregistrată genetic, ceea ce a şi făcut posibilă realizarea frumoasei poveşti a glonţului vrăjit (i.e. Ehrlich-descoperirea sulfamidelor). Ceva mai mult, pentru acest substrat (CH_2O), dar nu numai pentru el, cofactorul adoptă o conduită structurală (izomerism, comportare redox) dependentă de rolul pe care aldehida îl joacă: componentă carbonilică sau componentă metilenică. Este greu de admis în aceste condiţii că ne găsim în faţa unui proces nedirijat şi care ar fi rezultatul mecanic, întîmplător, al unor circumstanţe de reacţie oarecare. Desigur urmează ca această chestiune să mai fie aprofundată, în momentul de faţă însă reţinem opţiunea biosistemului pentru formoortochinoide (din motive pe care încă nu le înţelegem).

Se poate afirma însă (şi o întreagă chimie analitică există în acest sens) că vecinătatea imadiată a unei grupe CO cu o grupă OH enolică (respectiv fenolică) determină posibilitatea formării unei structuri chelatice. Pentru cazul compusului nesubstituit (la -OH-fenolic) structura ce formează printr-o legătură de hidrogen (L_H).

Această L_H închide cu regularitate un asemenea ciclu şi determină consecinţele cunoscute (şi uşor de recunoscut) asupra solubilităţii în solvenţi polari (în primul rînd apa), asupra temperaturii de topire etc. Dacă însă gruparea OH este substituită cu un cation tranziţional atunci cu atomul de O al grupei CO vecine se va stabili o legătură covalent-coordinativă, care va închide un ciclu chelatic. Dacă cele două funcţiuni se găsesc în poziţie orto, ciclul va fi de 5, iar dacă ele se află în poziţie peri, atunci ciclul va fi de 6.

Asupra utilizării practice a fenolului există o literatură mai mult decît abundentă. Este deci absolut normal să existe ideea că biosistemele nu pot ignora o asemenea proprietate atît de importantă, cel puţin şi pentru bunul motiv de a elimina actele spontane de complexare. Această problemă se pune cu atît mai mult cu cît biosistemele au manifestat deja preocupări (şi au relizări notabile) în domeniul complexării şi deci nu puteau evita chestiunea potenţialelor complexogene ale chinhidronelor intramoleculare din lipsa unei biocompetenţe corespunzătoare. De altfel, un compus nu poate fi sintetizat împotriva consecinţelor agresive, pe care proprietăţile sale chimice ar putea să le manifeste faţă de biosistemul generator, căci în această situaţie biosistemul s-ar dovedi lipsit de funcţiunea predictivă, adică ar fi informaţional incompetent. Greu de admis. Sintetizează organismele proteine specializate în legarea, activarea şi transportul, de exemplu al Cu şi al Fe şi se dezinteresează de complexarea concurenţială a aceloraşi compuşi de către metaboliţi ca α-hidroxitropolonele şi chinonele intramoleculare. După care logică? Pentru că biosistemele au una şi aceasta, în general, se articulează foarte bine cu a noastră (care este tot o logică de biosistem). Unii compuşi micromoleculari, care nu deţin roluri fiziologice majore, au structuri, care fac posibilă existenţa unui potenţial complexogen ridicat. Folosind expresia rol fiziologic major se are în vedere implicarea compusului într-unul din metabolismele fundamentale (glucide, lipide, aminoacizi-protide şi acizi nucleici).

Totuşi este necesar să se reţină, că unele metabolisme, cum va fi cazul în cele ce urmează, pot juca un rol foarte important în activitatea vitală a biosistemelor, deşi nu fac parte din categoria metabolismelor fundamentale, enumerate. Este cazul metabolismului alcaloizilor la care funcţionează ca "anexă" unii acizi organici particulari.

Este vorba de compuşi, care au o anumită structură, ce nu poate fi considerată pur şi simplu particulară, adică ciudată, fără o determinare cauzală precisă. Unul dintre aceşti compuşi este acidul chelidonic prezent în Chelidonium majus L. (rostopască). Acest compus (XII) prezentat în figura 3 este capabil de formarea unei structuri chelatice intramoleculare interesate. Ţinînd seama de existenţa rotaţiei libere a legăturii simple C-C (cu referire la legătura dintre gruparea COOH şi ciclul pironic), care în figura 1 se marchează prin cele 2 săgeţi circulare, şi de repulsia electrostatică firească între cei doi atomi de H carboxilici, reprezentată în figura 1 prin săgeata serpentiformă amfîcefală (în formă de S), cele

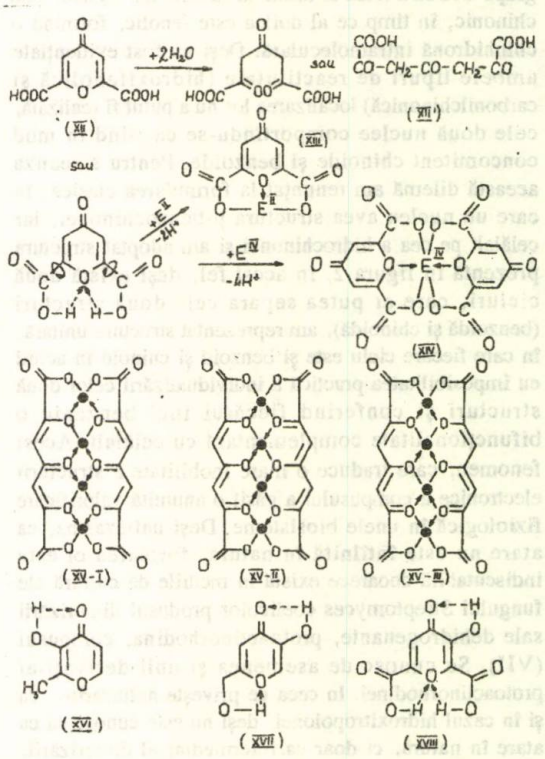


Fig. 3

două cicluri chelatice de 5 atomi, realizată prin L_H ale carboxililor cu oxigenul ciclului pironic, vor fi deformate: unul fiind puţin deasupra planului ciclului pironic, iar celălalt puţin dedesubtul lui (exact ca în cazul c-pentanului).

Această situaţie s-ar putea rectifica în cazul complexării cu un cation bivalent, E^{II} (XIII) sau tetravalent, E^{IV} (XIV). In acest ultim caz existînd posibilitatea ca cele două jumătăţi ale moleculei (adică cele 2 unitaţi chelidonice) să facă un unghi în jurul axei punctate de figura 3.

Este după cum se poate observa un domeniu în care potenţialul complexogen al acestui compus este abia la începutul ilustrării sale. In plus, aşa cum se poate observa din figura 3, prin deschiderea hidrolitică a ciclului γ-pironic se formează un acid policetonic, acidul 2,4,6 triceto-1,7 heptan dioic, a cărui structură aminteşte o foarte cunoscută cale metabolică. Aşa începe spira Lynen, prin condensarea acidului acetic, numai că, în anumite situaţii (sinteza grizeofulvinei, sinteza emodinantranolului, emodinantronei etc.) această condensare nu mai este urmată de procese reducătoare, care fac din grupa CO o nouă grupă CH_2.

In acele situaţii procesul condensării a noi molecule de acetat activ continuă, ajungîndu-se la acizi policetonici de tipul celui prezentat anterior (XII).

In privinţa acestui compus existenţa unui mare potenţial complexogen este mai mult decît de presupus. Dacă se va considera, în scopuri strict demonstrative, numai posibilitatea formării complecşilor cu un cation

tranziţional bivalent, (reprezentat în figură prin sfere negre), se vor putea imagina cel puţin 3 structuri izomere la care diferenţele vor avea ca origine:
a) repartiţia legăturilor duble în acidul iniţial (X-I/XV-II şi XV-III); b) orientarea celor două molecule de acid complexat (cazul XV-II avînd orientare antiparalelă, ↑↓ iar cazul XV-III avînd orientare paralelă ↓↓ şi vor consta în tipul diferit de repartizare a legăturilor covalente-coordinative, reprezentate în figura 3 sub formă de săgeţi. Cationii din aceşti complecşi formează în toate cele trei cazuri o "coloană metalică" centrală flancată de două "coloane" de atomi de oxigen. In lungul coloanei metalice se închid cicluri chelatice de atomi de oxigen şi cationi metalici (existînd 3 asemenea cicluri interioare).

In spaţiul acestor cicluri orientarea legăturilor coordinative are desigur o anumită importanţă. In ansamblul său un asemenea tip de compus aminteşte aproape obsesiv structurile feredoxinice. Apare însă de această analogie, acest izomerism cu consecinţe asupra repartiţiei legăturilor covalent-coordinative, are în sine un anumit potenţial informaţional asupra căruia biosistemele nu pot să nu aibă un anumit "punct de vedere".

Este de asemenea evident faptul că prin ciclizarea acidului (XII') sub forma acidului chelidonic se realizează nu numai o restrîngere, o limitare dirijată a potenţialului complexogen, dar totodată şi un proces de compactare a structurii. Realizarea structurilor compacte nu reprezintă în biosistem opera hazardului. Din contră ea este mijloc curent de dirijare a proceselor metabolice şi deci face obiectul unui control deosebit de ferm. In această direcţie formarea structurilor bifilare elicoidale ale ADN constituie exemplul cel mai grăitor. Şi acolo adoptarea structurilor compacte sau extinse are consecinţe ample asupra materializării potenţialului complexogen al compuşilor. O asemenea restrîngere a capacităţii complexogene este posibil subordonată realizării rolului de partener de combinare a acidului chelidonic în raport cu diverşi alcaloizi, pe care îi însoţeşte de regulă. Tot din aceeaşi categorie structurală, dar amintind α HO tropolonele sunt şi unele β-OH-γ-pirone, în care este posibilă formarea unei structuri pentachelatice cu participarea grupării carbonil γ-tropolonice şi a oxidrilului vecin (β).

Această structură se află deasupra liniei punctate (fig.3), la prezentarea celor 3 compuşi. Aceştia formează cu clorura ferică o coloraţie roşie foarte caracteristică. Primul compus (XVI), maltolul, este mult răspîndit în vegetale fiind izolat, de exemplu, din acele de brad şi din coajă de zadă. Se formează de asemenea la prăjirea malţului (de unde şi numele) şi la hidroliza streptomicinei. Compusul (XVII), acidul kojic, se formează în metabolismul unor bacterii oxidante de acid acetic (atenţie!) cultivate pe fructoză sau pe manitol. Biosisteme ceva mai evoluate, adică de tip eukariot, cum sunt unii fungi, de exemplu Aspergillus manifestă o capacitate de sinteză mult mai amplă putînd folosi în acest scop multe alte zaharuri şi chiar unii precursori ai lor cum ar fi glicerina. Este încă odată cazul creşterii capacităţii sintetice a biosistemului ca urmare a creşterii potenţialului său informaţional (de fapt cea mai adevărată măsură a gradului de evoluţie şi care încă nu a ajuns la valorificarea maximă în scopuri sistematice). In fine cel de al treilea compus pironic, compusul (XVIII), acidul meconic (adică acidul hidrochelidonic) se găseşte în mac (Papaver somniferum L.) unde, ca şi acidul chelidonic, formează săruri ale alcaloizilor produşi de această plantă şi care (săruri) se găsesc în opiu. După cum se poate observa din formulă există şi posibilitatea unei alte chelatizări prin angajarea H hidroxilic într-o L_H cu oxigenul carbonilic al carboxilic învecinat (marcat în figură printr-un asterix octogonal), după cum de asemenea este posibilă şi o complexare cu participarea oxidrilului şi a carboxilului vecin, în genul derivaţilor salicilici.

Se poate afirma fără prea mari posibilităţi de eroare, că acidul meconic are cel mai ridicat potenţial complexogen dintre toţi derivaţii γ-pironici discutaţi pînă în prezent.

Bibliografie

1. NENIŢESCU, C.D., Chimie organică, **II**, p.475, Ed. a-VI-a, Ed. Didactică şi Petagogică, Bucureşti, 1968.
2. ZAMFIR, M., Rev.Chim.(Bucureşti), **40**, nr.8, 1989, p.651.
3. BODEA, C., Biochimie vegetală, ed. Academiei R.S.R. **II**, 1965, p.1230,
4. KARLSON, P., Manual de biochimie, Ed. a-Va, Ed.Medicală, Bucureşti, 1967, p.126

MIHAI ZAMFIR

Marketing - Management

Stilul de gîndire al inginerilor şi managerilor din industrie

Succesul în carieră în funcţie de caracterul predominant al unei emisfere cerebrale

Fiecare inginer sau manager responsabil cu problemele de inginerie are un stil propriu pentru rezolvarea problemelor şi pentru colectarea, prelucrarea şi utilizarea informaţiei.

Inginerii şi managerii, la care predomină activitatea emisferei stîngi a creierului, gîndesc în mod logic, ordonat, fiind capabili de a rezolva problemele care presupun analiza, planificarea şi organizarea informaţiei. Aceştia se pot concentra asupra detaliilor şi îşi pot construi în mod sistematic o imagine a înţelesului problemei. Ei pornesc de obicei, de la un sistem sau concept privind felul în care îşi aranjează şi cîntăresc informaţia, avînd tendinţa de a căuta acele fapte, care se potrivesc cu cadrul conceptual propriu.

Inginerii sau managerii cu predominanţa activităţii emisferei drepte preferă să digere şi să cîntărească faptele şi soluţiile, putînd să-şi menţină schemele conceptuale în stare latentă. Ei rezolvă adesea problemele în mod intuitiv, fiind mai apţi pentru problemele complexe, cu un anumit grad de ambiguitate sau dificil de definit. Aceştia sînt mai ingenioşi şi mai plini de idei. In rezolvarea problemelor pentru care datele de bază sînt incomplete, sînt capabili de a găsi un număr mare de posibilităţi diferite pentru rezolvarea unei singure probleme. Studiile, devenite clasice, efectuate cu 30 de ani în urmă de către cîştigătorul premiului Nobel, dr. Roger Sperry şi asociaţii săi, la Institutul de Tehnologie din California (California Institute of Technology) au evidenţiat faptul că cele două emisfere ale creierului uman manifestă fiecare propriile caracteristici, fiind diferenţiate şi specializate funcţional conform cîtorva moduri fundamentale.Astfel, emisfera stîngă este specializată în prelucrarea secvenţială a informaţiei verbale şi numerice, într-un mod liniar şi ordonat. Aceasta constituie partea activă, verbală, logică, raţională şi analitică a creierului, fiind capabilă să catalogheze, analizeze, coroboreze şi eticheteze rapid informaţia. Emisfera dreaptă constituie partea intuitivă, creativă, esenţial neverbală a creierului şi se ocupă cu prelucrarea imaginilor, formelor şi structurilor tridimensionale (vezi pădurea faţă de copaci), fiind capabilă de a prelucra informaţiile pe baza corelaţiilor structurilor şi a configuraţiilor complexe.

Pare evident că succesul în carieră este strîns legat de posibilitatea de a lucra la rezolvarea de probleme şi la proiecte, care se potrivesc cel mai bine cu stilul propriu, fundamental de gîndire.

Există trei factori esenţiali, care influenţează realizarea pe plan profesional şi care conduc la obţinerea succesului în carieră. Aceştia sînt: 1. Concordanţa dintre munca efectuată şi aptitudinile personale;
2. Cunoaşterea modului propriu, dominant de gîndire;
3. Utilizarea reală a stilului cognitiv preferat în desfăşurarea activităţii. Pentru identificarea stilului dominant, propriu, este util a răspunde la chestionarul următor:

Test pentru stabilirea stilului dominant de gîndire

Testul presupune examinarea fiecărui set, constituit din patru afirmaţii şi ordonarea acestor afirmaţii conform preferinţelor proprii, ţinînd cont că numărul unu reprezintă răspunsul cel mai puţin agreat de dvs., iar numărul patru este răspunsul considerat de dvs. ca fiind cel mai adecvat. In toate situaţiile trebuie stabilită ordinea tuturor afirmaţiilor.

A. Mi-ar place să fiu implicat în activităţi, care presupun: 1.Efectuarea unei munci analitice pentru rezolverea problemelor dificile; 2.Stabilirea unor sarcini practice şi realiste şi contribuţia la îndeplinirea lor;
3. Contribuţia la îmbunătăţirea activităţii persoanelor cu care lucrezi; 4. Emiterea de idei originale care să conducă la o mai bună organizare.

B. Consider informaţia ca fiind corespunzătoare dacă aceasta conţine: 1. Aspecte legate de caracterul util;
2. Fapte; 3 Concepte, înţelesuri;4.Posibilităţi nebănuite.

C.Momentele cele mai pasionante din punctul meu de vedere, apar atunci cînd: 1.Pot comunica cu cineva cu care am trecut prin multe situaţii dificile; 2. Descopăr o soluţie unică de rezolvare a unei probleme critice, nerezolvate mult timp;3. Elaborez un procedeu de implementare pas cu pas a unui proiect;4. Pot cîntări şi astfel aprofunda în mod real unele decizii dificile.

D. Dacă aş fi promovat într-o funcţie nouă, mi-ar place:1. Să lansez întreprinderi noi, bazate pe idei originale;2.Să ajut la îmbunătăţirea calităţii condiţiilor de muncă şi a muncii subordonaţilor mei;3. Să planific şi să organizez forţa de muncă pentru creşterea performanţelor şi profiturilor firmei: 4. Să fiu o persoană informată, precum şi un consultant tehnic pentru rezolvarea problemelor curente.

E. Dacă ar trebui să fiu examinat pentru a ocupa o nouă slujbă, aş prefera: 1. Să indic modul în care metodele pe care le-am imaginat pot fi aplicate într-o situaţie concretă; 2. O discuţie sau o dezbatere cu ceilalţi candidaţi la postul respectiv; 3. Intrebări privind probleme cu caracter obiectiv, referitoare la modul în care aş rezolva o anumită problemă;4. Posibilitatea de a utiliza o formă de prezentare vizual-orală a cunoştinţelor mele privind tematica dată.

F.Inclin să cred un anumit lucru, dacă acesta: 1. Se potriveşte cu celelalte lucruri pe care le gîndesc; 2. Are sens şi este logic; 3. Imi dă o nouă viziune asupra unui lucru pe care îl consideram cert;4. S-a dovedit a fi fost verificat în practică.

G. Cînd trebuie să iau o decizie importantă, mă bazez în mare măsură pe:1. Ordonarea secvenţială a tuturor argumentelor pro şi contra;2. Experienţa proprie anterioară;3. Sentimentele proprii privind caracterul just sau nejust;4. Presentimente sau intuiţie.

H. Atunci cînd doresc să conving o altă persoană privind obiectivitatea sugestiilor sau ideilor mele: 1. Demonstrez pas cu pas în ce mod acţionează în realitate detaliile şi principiile; 2. Construiesc un raţionament care ar fi greu de respins;3. Ilustrez beneficiile şi satisfacţiile pe care le-ar avea persoana respectivă în urma adoptării ideii mele; 4. Accentuez caracteristicile unice ale ideii mele, care ar oferi noi posibilităţi.

I. Cînd trebuie să rezolv o problemă, prefer: 1. Să discut problema cu alţii, pentru a înregistra diferitele opinii şi impresii legate de situaţia dată;2. Să imaginez un număr de soluţii inovatoare, pentru rezolvarea problemei; 3. Să adopt şi să pun în practică soluţia asupra căreia s-a căzut de acord; 4. Să analizez datele faptice şi/sau figurile, pentru a defini problema.

J. Cred că o teorie poate fi utilă, dacă; 1. Imi prezintă o nouă modalitate de a gîndi,în legătură cu un anumit lucru; 2. Mă ajută să-mi clarific propriile idei despre un lucru; 3. Conduce la o aplicaţie practică şi concretă; 4. Poate clarifica sistematic un număr de situaţii.

K. Cînd încep să lucrez la un proiect în cadrul unui grup, în primul rînd, mi-ar place: 1. Să decid asupra modului de organizare şi de implementare; 2. Să realizez felul în care fiecare membru al grupului va beneficia de această situaţie: 3. Să stabilesc exact modul în care grupul ar trebui să acţioneze pentru realizarea proiectului;4. Să estimez posibilităţile ulterioare de desfăşurare a activităţii.

L. Articolele din reviste, pe care prefer să le citesc în timpul liber sînt despre:1. Felul în care cineva rezolvă o problemă personală sau interumană; 2. O prezentare a rezultatelor unei cercetări ştiinţifice sau tehnice;3. O descriere realistă a unui eveniment istoric; 4. Descrieri umoristice ale evenimentelor sau a persoanelor cu umor.

M. Prefer să am de-a face cu oameni care ştiu, cum:
1. Să planifice şi să implementeze cu succes fiecare etapă necesară pentru rezolvarea unei probleme;2. Să ia decizii şi să stabilească priorităţi; 3. Să primească sprijin de la alţii; 4. Să genereze noi idei şi soluţii alternative.

*N.*Oamenii care mă cunosc m-ar descrie, astfel:1. O persoană care implementează şi urmăreşte realizarea obiectivelor în mod planificat; 2. O persoană care utilizează o logică fermă pentru formularea unor decizii; 3. Un bun ascultător capabil să împărtăşească sentimentele altor persoane; 4. O persoană imaginativă capabilă să intrevadă noi posibilităţi.

O. Dacă sînt într-un dezacord total cu altă persoană:
1. Aş căuta soluţia de compromis cea mai adecvată pentru ambele persoane, nefăcînd prea mult caz de acest lucru; 2. Aş sublinia caracteristicile şi ideile unice care generează propria opinie; 3. Aş argumenta diferenţele în ceea ce priveşte valoarea principiului sau tactica; 4. Aş arăta logic cum am ajuns la opinia respectivă.

P. Intîmpin dificultăţi mari în procesul de comunicare cu indivizi, care: 1. Nu par să înţeleagă ceea ce încerc să spun; 2. Sînt insensibili faţă de sentimentele pe care încerc să le exprim; 3.Sar în permanenţă de la un subiect la altul;4.Gîndesc ilogic.

Q.Sursa principală de satisfacţie pe care o pot resimţi în timpul liber este reprezentată de:1.Competiţia cu alte persoane într-o situaţie dificilă şi avansarea în acest sens;2. Activităţi împreună cu prieteni apropiaţi şi cu cei din familie, care mă fac să mă simt bine;3. Rezolvarea de probleme complexe şi de tip rebus, care presupun o gîndire profundă;4. Exprimarea Eu-lui într-un mod original.

R. Sînt bun în special:1.Să motivez pe alţii;2. Să elaborez planuri strategice;3. Să rezolv probleme în mod creator;4. Să organizez munca pentru punerea în practică a unui proiect.

S. Aş prefera să fiu considerat ca fiind: 1.Un om pe care să te poţi baza;2. Practic;3. Cooperant;4. Plin de idei.

T. Cred că cel mai rău este să fii considerat:
1. Nerezonabil; 2.Ilogic;3. Indiferent;4. Fără imaginaţie.

U. Care dintre următoarele afirmaţii vi se potrivesc cel mai bine? 1. Prefer să desfăşor activităţi în comun decît de unul singur;2. Imi place să am idei noi;3. Imi place să controlez şi să orientez activitatea altora;4. Imi place să muncesc conform unui plan bine gîndit.

V. După ce citesc o carte de ficţiune mă gîndesc la:1. Alte posibilităţi sau alternative pe care autorul le-ar fi putut utiliza;2. Impresiile şi emoţiile pe care mi le-a creat povestea;3. Secvenţele care mi-au plăcut şi/sau care nu miau plăcut;4.Desfăşurarea firului povestirii.

W. Prefer să-mi petrec timpul într-un cadru, care:
1. Este curat şi ordonat;2. Asigură conversaţii calde şi prieteneşti cu alţi oameni;3.Este adecvat sarcinii de îndeplinit;4. Stimulează imaginaţia.

X. Oamenii ale căror calităţi le admir cel mai mult sînt:1. Profesorii şi doctorii;2. Inginerii şi economişti;
3. Artiştii, scriitorii şi filozofii;4. Oamenii de afaceri şi guvernanţii.

Y. Citatul care reprezintă motto-ul preferat, este:1."Invaţă din greşelile altora, deoarece nu poţi trăi suficient de mult pentru a le face personal";2. "Cei cu capul în nori au o viziune mai amplă a scenariului, dar există întotdeauna posibilitatea de a te ciocni de ei." 3."Bogăţia unui spirit constă în bogăţia sentimentelor sale, sărăcia sa fiind expresia lipsei acestora 4." Nu voi asculta de raţiune, aceasta constă întotdeauna în ceea ce au de spus alţii."

Instrucţiuni privind acordarea punctajului

1.Copiaţi pe orizontală cifrele reprezentînd ordinea preferată de dvs. pentru fiecare set (A, B, C, D etc), obţinînd astfel patru coloane (I-IV, de la stînga la dreapta) corespunzătoare celor patru variante ale fiecărui set, în ordinea iniţială.

2.Insumaţi cifrele din fiecare coloană, notînd totalul.

3.Cele patru sume obţinute trebuie să totalizeze împreună 250.

Dacă nu, trebuie verificate cifrele reprezentînd ordinea în cadrul fiecărui set.

	I Dominanţa accentuată a emisferei stîngi	II Dominanţa accetuantă a emisferei drepte	III Uşoară dominanţă a emisferei stîngi	IV Uşoară dominanţă a emisferei drepte
Model : A	-1	-4	-3	-2
A	-?	-?	-?	-?
.	.	.	.	.
.	.	.	.	.
.	.	.	.	.
X	-?	-?	-?	-?
Y	-?	-?	-?	-?
Total				= 250

Interpretarea rezultatelor

Cel mai mare punctaj realizat, indică stilul de gîndire predominant. Următorul punctaj înregistrat indică următoarea preferinţă şi aşa mai departe.Dacă punctajele au valori apropiate la toate cele patru moduri de gîndire, manifestaţi capacitatea de a vă descurca la fel de bine în toate cele patru stiluri. I şi IV reprezintă în special stilul caracteristic dominanţei emisferei drepte.

Dacă punctajul este maxim pentru coloana I, înseamnă că posedaţi atributele de gîndire şi de rezolvare a problemelor aparţinînd persoanelor caracterizate ca fiind analitice, logice, raţionale, critice şi care în mod frecvent au talent în domeniul tehnic.

Dacă punctajul este maxim pentru coloana a II-a, înseamnă că aveţi multe în comun cu persoanele care sînt caracterizate ca fiind intuitive, imaginative, inovatoare, cu simţ artistic, orientate vizual, cu capacităţi de sinteză şi de conceptualizare.

Un punctaj maxim obţinut pentru coloana a III-a, indică faptul că sînteţi participativ, cooperant, neindiferent, interpersonal, asociativ, idealist şi emotiv. Multe persoane din această categorie posedă aptitudini marcante pentru domeniul muzical şi sînt foarte spirituale.

Dacă punctajul maxim corespunde coloanei a IV-a, aveţi multe în comun cu persoanele caracterizate ca fiind practice, pragmatice, hotărîte, realiste, organizate şi analitice.

Mulţi din această categorie pot fi foarte buni manageri, planificatori şi responsabili cu implementarea unor obiective.

Corelaţia dintre dominanţa uneia dintre emisferele creierului şi gîndirea creatoare

In discuţiile obişnuite referitoare la diferenţierea stilurilor de gîndire proprii celor două emisfere ale creierului, există tendinţa de a supraevalua calităţile creatoare ale emisferei drepte. Pare totuşi evident, că ceea ce este de dorit, este realizarea unui echilibru şi utilizarea creierului în ansamblu, respectiv modul de gîndire dublu dominant; activitatea creatoare este rezultatul unei corelări adecvate.

Procesele, care au loc la generarea activităţii creatoare şi la rezolvarea originală a problemelor, presupun o prelucrare oscilantă, iterativă, cu reveniri şi anticipări, iar uneori chiar o utilizare sincronă sau simultană a ambelor emisfere, mai curînd decît o utilizare exclusivă sau predominantă a emisferei drepte. Cînd cele două emisfere funcţionează în deplin acord, este posibilă atingerea performanţelor creatoare maxime.

RAUDSEPP, E., Hydrocarbon Processing, 71, nr.8, 1992, p.187

S.S.

Conjunctură economică

Perspectivele îngrăşămintelor cu azot pe plan mondial

Se prevede ca cererea de noi instalaţii de amoniac şi îngrăşăminte cu azot va creşte cu aproximativ 2% pe an pînă în anul 2000, după estimările făcute de firma M.W.Kellogg.

Aproximativ 85% din instalaţiile noi de amoniac, pe plan mondial, se prevede să fie transformate în instalaţii de uree. Aceasta înseamnă că noile instalaţii de amoniac vor avea în apropiere şi instalaţii de uree. Una din industriile de îngrăşăminte care a avut un mare succes pe plan mondial a fost cea din Indonezia, care are o aprovizionare corespunzătoare cu gaze naturale şi, în ultimii 20 ani, a creat şi a pus în funcţiune o industrie la scară mondială. In Malaezia, interesul este îndreptat spre gazele naturale lichefiate şi gazele naturale distribuite prin conducte drept combustibil. Firma Kellogg şi partenerii săi vor încheia în curînd un contract în valoare de 1,6 mrd.$ pentru extinderea capacităţii complexului Bintulu LNG în Sarawak, Malaezia.

Chemical and Engineering News, **70**,.nr.24, 15 iunie 1992, p.8

L.P.

Producţia de aluminiu pe plan mondial

Producţia de aluminiu primar pe plan mondial a ajuns în anul 1991 la 18,6 mil.t după care a scăzut cu 4% în prima jumătate a anului 1992.

Această situaţie se datoreşte în principal micşorării producţiei cu 7% în ţările Pieţei Comune şi cu 50% în fosta Iugoslavie.

In C.S.I. producţia de aluminiu este considerabil mai mare decît nivelul cererii actuale. Creşterea exporturilor în 1991 şi 1992 a contribuit la micşorarea stocului. Nivelul nesigur al exportului din C.S.I. în viitor se pare că va descuraja creşterea capacităţilor. După aprecierile firmei Roskill, pe termen scurt, continuarea exportării surplusului din C.S.I. va fi singura soluţie pentru acumularea de valută forte pentru finanţarea importului altor produse esenţiale. Pe termen lung, problemele vor fi rezolvate prin creşterea cererii în C.S.I. De asemenea o serie de societăţi mixte deja intervin cu investiţii străine şi numărul acestora va creşte.

Consumul mare de energie electrică a fost motivul dificultăţilor mari întîmpinate de industria de aluminiu primar care însă au fost rezolvate în totalitate pînă în prezent. Pentru aceasta producătorii au făcut o schimbare majoră bazîndu-se pe electricitate din instalaţiile hidroenergetice.

De asemenea s-a trecut la utilizarea electricităţii din secţiile de generare a electricităţii. Cînd această situaţie este imposibilă, producătorii au cooperat cu furnizorii de electricitate care corelează costul energiei cu preţurile aluminiului.

Japonia, Statele Unite sau ţările din Piaţa Comună, zone care reprezintă principalele nuclee mari ale consumului de aluminiu, nu au planificată nici o creştere a capacităţilor în instalaţiile de aluminiu primar. In schimb, industria aluminiului primar s-a dezvoltat în zone în care a fost garantată furnizarea energiei electrice pe termen lung. Aceasta poate cuprinde consumul hidroenergetic (Brazilia, Venezuela, Quebec-Canada) sau energie generată de gazele naturale pentru care nu există o altă piaţă locală uşor accesibilă, ca de exemplu în Orientul Mijlociu şi Malaezia.

In ceea ce priveşte consumul mondial de aluminiu, acesta, după o micşorare minoră în 1991, va înregistra un ritm de creştere de 2,4% pe an pentru restul decadei (după previziunile Roskill). Cea mai mare creştere a consumului se va înregistra după 1995, datorată în special cererii în industriile de automobile şi de ambalaje.

Producţia de aluminiu secundar va creşte în importanţă, în timp ce producţia de aluminiu primar va începe să se dezvolte în noi zone în funcţie de costurile energiei.

In prezent, automobilele sînt proiectate cu un şasiu (space-frame) din aluminiu, un cadru structurat din aluminiu extrudat şi turnat peste care sînt montate carcasa şi componentele mecanice. Reducerea greutăţii rezultată în structură are influenţă mai departe în: reducerea greutăţii motorului, conducere, frînare, suspensie şi alte sisteme. In plus, cererea pentru aluminiu în industria automobilelor va fi mărită prin schimbările în relaţiile comerciale dintre producătorii de aluminiu şi cei de automobile, în vederea contracarării efectelor preţurilor în creştere sau fluctuante ale aluminiului.

Domeniul ambalajelor va rămîne de asemenea un important segment de piaţă al aluminiului.

De exemplu, în Statele Unite consumul de aluminiu în acest segment s-a dublat în perioada 1973-1991, şi în prezent, în industria containerelor şi a ambalajelor s prevede o creştere a cererii de≈ 33%.

Această cerere este de aproximativ trei ori mai mar decît pe piaţa altor ţări, unde ritmul de creştere î aceeaşi perioadă a fost totuşi de 4%.

Recuperarea aluminiului secundar din deşeuri are un r din ce în ce mai important ca sursă de aprovizionar Principalul motiv pentru această dezvoltare es economisirea consumului de energie: producerea ur tone de aluminiu din deşeuri necesită num aproximativ 5% din cantitatea de energie consumată l producerea aluminiului primar. In 1990 şi 1991 producţia de aluminiu secundar a însumat 29% dir cantitatea totală furnizată pe plan mondial. Producţia d

aluminiu secundar este concentrată în Japonia, America de Nord şi Europa de vest, regiuni în care producţia de aluminiu primar este neschimbată sau în declin.
Aceste zone au avantajul creşterii cantităţii de aluminiu secundar recuperat atît din "deşeuri noi" de la operaţiunile de fabricare a aluminiului primar, cît, şi din "deşeuri vechi" din produse din aluminiu utilizate. Intre 1972 şi 1991, producţia de aluminiu secundar în aceste zone, a crescut cu peste 100%, la peste 5 mil.t/an. Pînă în anul 2000 se prevede creşterea importanţei producţiei de aluminiu secundar şi anume va reprezenta ≈ 32% din disponibilul total de aluminiu pe plan mondial în 1995 şi ≈35% în anul 2000.

Roskill, News Release, 10 nov. 1992

L.P.

Situaţia fenolului pe plan mondial

Consumul mondial de fenol pe plan mondial era în anul 1990 de 4490 mii t. In Statele Unite şi în Europa de vest ritmul de creştere anual al consumului de fenol prevăzut din 1990 pînă în 1995 este de 1,9 şi respectiv 2,1%, în timp ce în ţările Europei centrale şi de est cererea se prevede să rămînă stabilă în perioada 1990-1995. In Japonia şi în ţările din sud-estul Asiei, unde se prevăd supracapacităţi, ritmul de creştere va atinge 6,8%.
Cu toate acestea este foarte mic riscul de a vedea apărînd producători asiatici pe pieţele externe.
In timp ce firma Phenol Chemie, care ocupă locul întîi pe plan mondial, în ceea ce priveşte producţia de fenol, îşi vinde întreaga cantitate produsă, firma Rhône Poulenc, locul trei în Europa şi locul opt pe plan mondial, a optat pentru integrarea produsului cu produse de înaltă valoare destinate altor sectoare ale firmei. Astfel, cu peste 50 de produse derivate din fenol, firma Rhône Poulenc se îndreaptă spre diverse pieţe.
Firma Rhône Poulenc trebuie să realizeze aceste investiţii cu scopul de a răspunde la evoluţia necesarului intern, care va atinge 120 mii t/an în 1995 şi totodată pentru a-şi consolida poziţiile sale pe piaţa europeană şi pe continentul sud-american, concurînd cu furnizorii din S.U.A. , în ceea ce priveşte preţurile.
Recent, Rhône Poulenc a extins şi a modernizat instalaţia sa de la Roussillon (Isère) de fenol pe bază de cumen, extinzîndu-şi capacitatea de producţie de la 100 mii t/an, la 150 mii t/an. Noua instalaţie, de la Phèdre, bazată pe tehnologia Allied-UOP-Rhône-Poulenc, de aproximativ 80 mii t/an, va produce o calitate de fenol cerută pentru diverse utilizări. Instalaţiile vechi au fost oprite. Această investiţie, în valoare de 515 mil. franci cuprinde în acelaşi timp, o unitate de purificare de 150 mii t/an şi modernizarea instalaţiilor existente.Paralel, 75 mil.franci sînt investiţi pentru construirea unei unităţi de tratări biologice a efluenţilor locali (proiectul Trefle).
Pornind de la benzen şi propilenă se produc 210 mii t/an cumen,care este utilizat în două instalaţii de oxidare, unde cumenul reacţionează cu aerul (213 mil.m^3) pentru a forma hidroperoxid de cumen şi dimetil fenil carbinol.
Amestecul este concentrat, apoi distilat pentru a da fenol şi acetonă. Randamentul este de peste 95%. Aerul sărăcit este dirijat pe cărbune activ pentru reţinerea urmelor de produse organice. Amestecul fenol + acetonă este distilat pentru separarea celor două componente. Fenolul tehnic este purificat.
Consumul de fenol al firmei Rhône Poulenc în Europa este în prezent de 90 mii t/an (restul fiind vîndut pe piaţă).
Peste 70% din fenolul produs la Roussillon sînt utilizate pe o rază de 100 km, la St. Fons pentru difenoli (hidrochinonă şi pirocatechină) şi cumarină şi la Pont-de-Claix pentru bisfenol A, clorofenoli, alchilifenoli şi anisol. Instalaţia de la Roussillon realizează şi următoarele cantităţi de coproduşi: 92 mii t/an acetonă 40%, fiind utilizată în interiorul instalaţiei, din care 12 mii t pentru producerea bisfenolului A.
Pieţele acetonei vor trebui să întîmpine o evoluţie asemănătoare cu cele ale fenolului, în special pentru bisfenol A (+4%/an), solvenţi (+1%/an) sau metilmetacrilat (+5%/an).
Consumul de acetonă în Europa de vest a fost de 930 mii t în 1991. Domeniile de utilizare în această zonă în 1991 au fost următoarele: acetonă ca solvent 345 mii t (stabilitate sau creştere mică de 1% pe an), metilmetacrilat 300 mii t (creştere +5%/an), bisfenol A 85 mii t (creştere: +4%/an), metilizobutilcetonă 65 mii t, diverse 135 mii t.

Informations Chimie, nr. 341, sept. 1992, p.22

L.P.

Dezvoltarea industriei chimice în Europa de vest în anul 1992 şi perspectivele acesteia.

CEFIC apreciază o creştere modestă în volum a producţiei industriei chimice din Europa de vest în 1992, de ordinul 1,8%. Aceasta înseamnă puţin mai mult faţă de 1991 cînd s-a înregistrat o creştere de numai 1% faţă de anul anterior şi de asemenea puţin mai mult decît media industriei manufacturiere. Se poate aprecia o uşoară creştere de la 317 mrd. ECU în 1991 la 322 mrd.ECU în 1992. Această creştere însă se va remarca în anumite sectoare: produse farmaceutice, cosmetice şi parfumuri. Producţia însă va stagna în alte sectoare, în timp ce în cazul îngrăşămintelor chimice va înregistra o nouă scădere. Preţul petrolului şi al altor materii prime vor creşte moderat. Preţurile produselor chimice vor fi mici în diferite sectoare şi ţări. Creşterea preţurilor de vînzare va trebui să rămînă inferioară ritmului inflaţiei în general. Volumul exporturilor va creşte cu 3,5% faţă de creşterea de 2,7% în 1991, la fel şi volumul importurilor va creşte tot cu 3,5%. Creşterea cererii de produse chimice se va accelera moderat în al doilea semestru al anului 1992. Investiţiile se aşteaptă să scadă în volum (-3,5%).
In concluzie, creşterea moderată aşteptată va fi nesemnificativă neputînd împiedica o uşoară creştere a şomajului în industria chimică (-1,5%).

Concurenţa devine din ce în ce mai activă cu partenerii din afara zonei. Negocierile GATT au eşuat şi nu a intervenit încă nici un acord în legătură cu propunerea CEFIC cuprinzînd o reducere armonioasă a impozitelor vamale asupra produselor chimice.

Cu ţările din Golf negocierile sînt în impas deoarece încă nu s-a reuşit să se definească o poziţie comună. In faţa acestor dificultăţi, chimia europeană are totuşi atuuri, care trebuie să-i permită să-şi regăsească o poziţie bună. Primul constă în existenţa unei pieţe europene dezvoltate, a cărei populaţie şi PNB sînt superioare asociaţiei NAFTA (North American Free Trade Association: S.U.A., Canada, Mexic) şi de două ori mai importante decît ale asociaţiilor din Japonia şi ale celor "patru dragoni" reunite. Pieţele europene joacă un rol de prim plan în comerţul internaţional, asigurînd 40% din schimburi faţă de 17% pentru NAFTA şi 16% pentru Japonia şi ţările din sud-estul Asiei. Eforturile de cercetare şi dezvoltare din domeniul chimiei europene în valoare de 18 mrd. ECU, care reprezintă 5,5% din cifra de afaceri, anual, sînt la acelaşi nivel cu cele ale chimiei americane.

In ceea ce priveşte protecţia mediului înconjurător chimiştii europeni au dat dovadă de maturitate lansînd " Responsible Care Program". Companiile europene cele mai importante au consacrat 3,5% din cifra de afaceri şi 5% din investiţiile noi ale acestora pentru protecţia mediului înconjurător.

Se preconizează lansarea a două programe europene: VEEP (Programme Volontaire d'Efficacité Energetique) şi EASTT (Service Consultatif Environnemental pour les Transferts de Tehnologie). Constituind o alternativă pozitivă, aceste eforturi voluntare pentru reducerea consumului de energie

(şi a emisiilor de CO_2) dar de asemenea pentru a ajuta ţările din Europa centrală şi de est, trebuie să constituie baza negocierilor cu autorităţile Comunităţii Economice Europene. Aceste eforturi trebuie să prezinte "recăderi pozitive" asupra imaginii sectorului chimic.

Viitorul chimiei trece de asemenea prin succesul strategiei sale de comunicare şi deci prin calitatea dialogului pe care l-a instaurat cu autorităţile (la nivel naţional, comunitar şi internaţional) dar de asemenea cu conducători de opinii şi cu publicul în ansamblu.

Informations Chimie, nr.341, sept. 1992, p.76
European Chemical News, 58, nr.1526, 29iun.1992, p.6

L.P

Industria chimică din Polonia în 1991

Camera Industriei Chimice poloneze, creată în 1988, regrupează 51 societăţi, care asigurau 80% din producţia totală a ţării.

Avînd angajate 200 mii persoane, acest sector reprezintă 10% din producţia industrială totală. In 1991 chimia poloneză, care împreună cu cea a Ungariei şi a Turciei a intrat în CEFIC, a realizat o cifră de afaceri de 69,5 mrd. zloţi

(100 zloţi=0,039F) din care 26,3% au reprezentat exportul ≈11,6% din exporturile totale .

Printre principalele produse exportate sînt: bunuri de larg consum (PVC, PP, PE), cauciuc sintetic, îngrăşăminte, sodă, produse farmaceutice, oxid de titan, metanol, oxo-alcooli etc.

Importurile (fără hidrocarburi) au atins în 1991 cifra de 21 mrd. zloţi. Printre produsele importate mai importante sînt: fosfaţi, cauciuc sintetic, produse agrochimice, tehnopolimeri şi aditivi.Productivitatea pe salariat este superioară faţă de cea a industriei totale. Un mare rol în dezvoltarea industriei chimice poloneze l-a avut CEFIC.

Independent de problemele de protecţie a mediului înconjurător, care au fost luate în considerare, industria chimică poloneză trebuie să mai facă faţă la o serie de dificultăţi printre care: tehnologiile sînt depăşite şi produsele sînt necompetitive.

Pînă în 1988 controlată de stat, industria chimică s-a angajat în prezent într-un proces de privatizare început cu întrepriderile mici. Punînd accentul pe atuul-materii prime din abundenţă (cărbune, sare, minereuri), mînă de lucru şi chimişti bine pregătiţi, Camera de comerţ a industriei chimice poloneze doreşte să atragă investitori străini, care pot să-i ajute să depăşească foarte rapid dificultăţile.

Informations Chimie, nr.341, sept.1992, p.77

L.P.

Polimeri solubili în apă

Polimerii solubili în apă sînt produse care permit intensificarea acţiunii formulelor complexe atît de diverse ca de exemplu: medicamente, adezivi sau vopsele. Deşi aceştia participă doar cu 1% în greutate în produsul tratat, cantităţile de astfel de polimeri vînduţi în Statele Unite sînt considerabile şi se prevede să crească de la 2,2 mil.t în 1991 la 2,52 mil.t în 1996. Piaţa s-a stabilizat cînd valoarea vînzărilor a ajuns la 2,85 mrd.$ în 1991.Cererea pentru polimeri a fost stimulată în special în urma restricţiilor ecologice, în special în industria hîrtiei, unde aceste produse sînt utilizate pentru extracţia cernelurilor în vederea reciclării. De asemenea, limitările impuse detergenţilor pe bază de fosfaţi deschid calea polimerilor solubili în apă. Biodegradabili, aceştia prezintă un avantaj faţă de floculanţii anorganici.

In cosmetică, renunţarea la CFC condamnă fixativii tradiţionali şi noi perspective se oferă astfel acestor polimeri.

Printre polimerii existenţi, amidonul, algele şi derivaţii, reprezintă 77% din cantitatea vîndută, polimerii semisintetici, ca de exemplu polimerii celulozici şi amidonul modificat chimic 12% şi sintetici, mai scumpi, 11%. Compania Frost & Sulivan prevede o dezvoltare în special a produselor sintetice, vînzările acestora se apreciază să crească cu 2% din 1992 pînă în anul 1996.

Pentru polimerii semisintetici se prevede o creştere de 1% în timp ce vînzările de produse naturale vor scădea cu 4%.

Printre utilizări, tratarea efluenţilor şi a apelor uzate va înregistra cea mai mare creştere procentuală a consumului, 33% pînă în 1996 ajungînd la 95 800t, urmînd pasta mecanică şi hîrtia (+9%) respectiv 1,075 mil.t. Perspectivele pieţelor de desfacere ale polimerilor solubili în apă în Statele Unite, în anul 1996 sînt prezentate în tabelul 1.

Informations Chimie, nr.341, sept.1992, p.82

L.P.

Firma Cyanamid dezvoltă domeniul cercetării

Firma Cyanamid, Italia, va investi 25 mrd. lire (21 mil.$) pentru mărirea capacităţii laboratorului său farmaceutic şi toxicologic şi 27 mrd. lire pentru centrul de cercetări în domeniul bioproteinelor.
Firma Cyanamid dispune de 90 de sedii de producţie şi a realizat în 1991 o cifră de afaceri de 335,89 mrd. lire şi un beneficiu net de 33,5 mrd. lire.

Informations Chimie, nr.341, sept.1992, p.82

L.P.

O nouă instalaţie de metanol în Norvegia

Firmele Conoco şi Statoil au în curs de realizare un proiect pentru o instalaţie de metanol la Tjeldbergodden, Norvegia. Se preconizează punerea în funcţiune a instalaţiei în primul trimestru 1996. Acest proiect în valoare de 2,4 mrd. coroane norvegiene cuprinde o instalaţie de metanol de 830 mii t/an alimentată cu 675 mil.m^3 gaze provenind de la Draugen.
Dacă producţia va creşte conform previziunilor, capacitatea de producţie a instalaţiei de metanol va putea atinge 1 mil.t/an. Costul exploatării anuale a acestei instalaţii este estimat la 120 mil.coroane, în timp ce costurile depozitării şi distribuţiei vor fi de ≈ 100 mil.coroane/an.

Informations Chimie, nr.341, sept.1992, p.83

L.P.

Industria chimică în ţările Europei centrale şi de est

In anul 1991 economia din toate ţările estice din Europa a înregistrat un declin puternic (tabelul 2).
Producţia industrială a scăzut în 1991 faţă de 1990 cu 8% în C.S.I. şi cu 19% în celelalte ţări din Europa centrală şi de est. După o scădere de 15% în 1991 faţă de 1989, producţia industrială a acestor ţări a coborît cu 1/3 în total în perioada 1989-1990. Şi în Albania, ţara cu industria cea mai puţin dezvoltată din Europa, producţia industrială a scăzut cu 60% în 1991.
Industria chimică s-a prezentat mai prost decît industria totală în unele ţări est-europene. Astfel, producţia a scăzut în 1991 faţă de anul anterior, cu 34% în Bulgaria,

Tabelul 1
PERSPECTIVELE UTILIZĂRILOR POLIMERILOR SOLUBILI IN APĂ IN S.U.A. IN 1996

Domeniul de utilizare	mii t	Domeniul de utilizare	mii t
Total	2520	Tratare ape	96
Pastă mecanică şi hîrtie	1075	Cosmetice, farmaceutice	86
Adezivi, acoperiri	618	Prospecţiuni ţiţe	62
Industria alimentară/ băuturi	277	Tratare minerale	54
Textile	121	Diverse	131

Tabelul 2
PRODUCŢIA INDUSTRIALĂ ŞI CHIMICĂ IN ŢĂRILE EUROPEI CENTRALE ŞI DE VEST

Schimbări anuale, %	1987	1988	1989	1990	1991
Europa centrală şi de est (fără C.S.I.)					
Total industrie	2,7	2,8	-0,5	-14,7	-19,1
Bulgaria					
Total industrie	4,2	5,1	2,2	-14,1	-27,
Industria chimică[1]	5,1	5,8	3,8	-25,5	-34,3
Ceho-Slovacia					
Total industrie	2,5	2,1	0,8	-3,7	-21,0 5)
Industria chimică[1]	3,2	2,1	0,7	-8,4	-20,0
Ungaria					
Total industrie	3,5	-0,3	-2,5	-5,0	-21,5 5)
Industria chimică	5,8	1,3	-3,1	-5,4	-16,5
Polonia					
Total industrie	3,4	5,3	-0,5	-23,3	-11,9
Industria chimică	4,3	6,4	2,6	-25,0	-13,5
România					
Total industrie	2,4	3,1	-2,1	-19,8	-18,7 5)
Industria chimică	-3,8	3,2	-3,1	-32,5	-25,0
Iugoslavia					
Total industrie	0,8	-0,7	0,9	-10,3	-20,7
Industria chimică[2]	4,0	2,0	-2,0	-13,2	-13,2
C.S.I.					
Total industrie[3]	3,8	3,9	1,7	-1,2	7,8 5)
Industria chimică[3]	4,4	3,8	1,4	-0,9	-10,1
Total industrie[4]	2,6	2,4	-0,8	-3,1	..
Industria chimică[4]	2,7	2,2	-2,9	-5,3	..

1) include industria cauciucului; 2) numai chimia de bază;
3) estimări după statistică C.S.I.; 4) după Central Intelligence Agency; 5) estimare

Tabelul 3

Ţara şi produsele	1988	1989	1990	1991	(mii t) Schimbări %'90-'91
Comunitatea Statelor Independente					
Acid sulfuric	29372	28276	27300	22800[a]	-16%
Ingrăşăminte chimice[b]	37138	34254	31700	30100	- 5
cu azot	15815	14354	13200	12100[a]	- 8
cu fosfor[b, c]	10013	9657	9500	9200[a]	- 3
cu potasiu[b]	11300	10233	9000	8800[a]	- 2
Materiale plastice	4634	4719	4532	3975[a]	-12
Hidroxid de sodiu	3323	3185	2973	2747[a]	- 8
Carbonat de sodiu	5098	4809	4359	4006	- 8
Cauciuc sintetic	2435	2525	2400	..	..
Detergenţi sintetici	1301	1424	1503	..	..
Bulgaria					
Acid sulfuric	780	770	475	..	..
Ingrăşăminte chimice[b]	1134	724	589	..	..
cu azot[b]	984	555	543	..	..
cu fosfor[b]	179	169	47	..	..
Amoniac	1342	1326	1309	..	..
Materiale plastice	363	328	256	180[a]	-30
Hidroxid de sodiu	124	118	106	..	..
Carbonat de sodiu	1078	1153	1046	..	..
Cauciuc sintetic	25	25	24	..	..
Pesticide	18	19	10	..	..
Ceho-Slovacia					
Acid sulfuric	1249	1142	1033	682	-34
Ingrăşăminte chimice[b]	1025	929	877	560	-36
cu azot	596	525	514	357	-31
cu fosfor[b, c]	313	296	257	168	-35
cu potasiu[b, f]	116	108	106	35	-67
Materiale plastice	1192	1186	174	944	-20
Etilenă	683	641	619	499	-19
Hidroxid de sodiu	337	337	335	288	-14
Caucic sintetic	79	76	69	45	-35
Pesticide[a]	19	18	17	..	..
Ungaria					
Acid sulfuric	512	482	244	129	-47
Ingrăşăminte chimice[b]	922	897	693	344	-50
cu azot[b]	556	513	419	238	-43
cu fosfor[b]	228	129	56	13	-77
cu potasiub, g	137	255	218	93	-57
Amoniac[d]	691	672	444	..	..
Materiale plastice	590	643	603	601	-2
Hidroxid de sodiu[g]	202	204	193	166	-14
Etilenă	264	262	234	254	9
Pesticide	35	40	24	14	-42
Polonia					
Acid sulfuric	3154	3114	1720	1089	-37
Ingrăşăminte chimice[b]	2718	2590	1769	1396	-21
cu azot	1622	1645	1302	1145	-12
cu fosfor	962	945	467	251	-46
Amoniac[d]	1923	1941	1768[a]	..	..
Materiale plastice	723	721	627	593	- 5
Hidroxid de sodiu	444	434	397	311	-22
Etilenă	328	322	308	..	..
Cauciuc sintetic	128	125	103	80	-22
Pesticide[e]	45	46	20	17	-15
România					
Acid sulfuric	1825	1687	1124	745	-34
Ingrăşăminte chimice[b]	2295	2805	1744	1092	-37
cu azot[b]	2130	2035	1225[a]	760[a]	-38
cu fosfor[b]	725	648	425[a]	265[a]	-38
Amoniac[d]	2084	2745	1974	..	..
Materiale plastice	653	640	473	349	-26
Hidroxid de sodiu	821	763	552	465	-16
Carbonat de sodiu	918	889	639	478	-25
Etilenă	335	332	243	129[a]	-47
Cauciuc sintetic	155	149	102	55	-46
Pesticide[e]	..	17	11	18	64
Iugoslavia					
Acid sulfuric	1731	1631	1351	944[a]	-30
Ingrăşăminte chimice[b]	3028	2496	2098	1862[a]	-11
cu azot[b]	2487	2103	1842	1663	-10
cu fosfor[b]	541	393	256	198[a]	-23
Acid azotic	858	730	684	544a	-20
Materiale plastice	724	742	667	534[a]	-20
Hidroxid de sodiu	437	246	201	146[a]	-27
Detergenţi	340	379	295	244[a]	-17
Carbonat de sodiu	214	204	173	144[a]	-17

25% în România, 14% în Polonia şi 10% în C.S.I.
Şi chiar cînd situaţia industriei chimice a fost mai bună decît a industriei în general, ritmul de scădere a fost suficient de mare - 20% în Ceho-Slovacia şi 16% în Ungaria şi Iugoslavia. Transformările din această zonă, de la sistem de economie planificată centralizat, la economia de piaţă bazată pe o politică democratică, a început în 1989 cu mult entuziasm, care pe parcurs a scăzut datorită programelor ambiţioase ale reformelor pentru ridicarea rapidă a standardului de viaţă. Creşterea şomajului şi a inflaţiei, scăderea consumului, demontarea programelor erei comuniste şi conflictele etnice s-au adăugat la această instabilitate. Declinul din fosta Uniune Sovietică a fost agravat prin dispariţia autorităţii centrale, culminînd cu dezmembrarea, în republici independente, iar economia şi industria chimică a Iugoslaviei au fost devastate de războiul civil pentru despărţirea în republici separate şi de sancţiunile internaţionale.
In toate aceste ţări în 1992 aprecierile sînt în declin în continuare. De exemplu, în C.S.I. industria chimică poate fi una din industriile cel mai puternic afectate, prin dezmembrarea în republici a fostei U.R.S.S.: scoaterea temporară din funcţiune sau închiderea instalaţiilor chimice necompetitive va conduce la scăderea producţiei celor mai importante produse chimice.
Evoluţia producţiei principalelor produse chimice din aceste ţări este prezentată în tabelul 3 în care:
a) estimare; b) substanţă activă: N, P_2O_5 sau K_2O;
c) include producţia de roci fosfatice aplicate direct şi fosfaţii drept hrană pentru animale; d) conţinut N; e) substanţă activă; f) incluse sărurile de potasiu importate pentru producerea îngrăşămintelor compuse; g) include NaOH regenerat.

Chemical & Engineering News, 70, nr.26, 29 iun 1992 p.72
L.P.

Situaţia îngrăşămintelor chimice în Iugoslavia

Instalaţia de îngrăşăminte Hemijska Industrija Pancevo situată la nord de Belgrad a fost forţată să înceteze producţia atîta timp cît va dura războiul dintre republicile Iugoslaviei. Instalaţia, care avea capacitatea de 327 000 t/an îngrăşăminte complexe NPK şi 104000 t/an nitrocalcar (CAN), a oprit producţia la 5 iunie 1992.Inchiderea acesteia se datoreşte embargoului impus de ONU Serbiei, începînd cu 1 iunie.Această restricţie a condus la întreruperea alimentării combinatului Pancevo cu gaze naturale furnizate din România prin conductă. Ingrăşămintele de la această instalaţie sînt vîndute atît pe piaţa internă cît şi în afară. Celelalte instalaţii de îngrăşăminte din Serbia nu au fost pînă în prezent afectate de embargoul comercial.

Phosphorus and Potassium, nr.180, iul/aug1992, p.14
L.P.

Prima instalaţie de acid fosforic în Arabia Saudită.

Firma National Chemical Fertilizer Co.(NCFC) invită ofertanţi pentru construirea unei instalaţii de acid fosforic cu capacitatea de 500 mii t/an P_2O_5 la Jubail, unde compania are în prezent instalaţii, care produc 500 mii t/an îngăşăminte complexe NPK, 600 mii t/an diamoniu fosfat (DAP) şi 100 mii t/an superfosfat triplu granulat (GTSP). Complexul de la Jubail, în prezent importă acid fosforic, cea mai mare parte fiind furnizată de firma OPC din Maroc.
Ofertele pentru noua instalaţie sînt aşteptate pînă la 1 noiembrie 1992. Printre companiile interesate pentru acest proiect sînt Chiyoda Corporation şi Mitsubishi Heavy Industries.

Phosphorus and Potassium, nr.180, iul/aug 1992, p.15
L.P.

Situaţia îngrăşămintelor chimice în Turcia

In perioada 1988-1999 se prevede ca Turcia să înregistreze cel mai mare consum de îngrăşăminte chimice din Europa. Astfel, în această perioadă se prevede o creştere de 68%. La începutul perioadei consumul de îngrăşăminte a fost de 1,1 mil.t N, 490 mii t P_2O_5 şi 42 mii t K_2O. Pînă în 1998 consumul se prevede să crească la 1,7 mil.t N, 980 mii t P_2O_5 şi 75 mii t K_2O.
Cu o populaţie de 57,3 mil. în prezent, considerînd un ritm de creştere de 2,2% pe an, există presiuni pentru creşterea suprafeţelor agricole deci şi a îngrăşămintelor chimice. Paralel cu creşterea populaţiei, Organizaţia de Stat de Planificare (SPO) din Turcia, prevede, după 1998, o creştere importantă a suprafeţelor arabile fertilizate. In 1988 numai 55% din terenul arabil era fertilizat, dar pentru 1993 se prevede creşterea acestui procent la 69% şi la sfîrşitul perioadei prognozate se prevede să ajungă la 75%.
In ceea ce priveşte îngrăşămintele cu fosfor, capacitatea de producţie totală în prezent este de 950 mii t P_2O_5 şi cel puţin un producător a anunţat că are în plan creşterea capacităţii de producţie. Insă producţia de îngrăşăminte cu fosfor este în scădere de mai mulţi ani. In 1991, gradul de utilizare al capacităţilor instalaţiilor de îngrăşăminte cu fosfor era de 42%, scăzînd de la 56,4% cu an înainte.Producţia totală de îngrăşăminte cu fosfor a fost de 375300 t P_2O_5.Performanţele slabe ale industriei în 1991 nu pot fi justificate numai prin nivelul cererii. Consumul de îngrăşăminte cu fosfor în 1991 a fost de≈ 600 mii t P_2O_5, din care 46% din import în principal DAP. Lipsa de investiţii şi politica protecţionistă vor opri dezvoltarea industriei de îngrăşăminte cu fosfor, ca şi a sectorului agricol. Dificultăţile acestea sînt o reflexie a recesiunii în care

ţara a fost antrenată cînd a izbucnit criza din Golf, cu doi ani în urmă, care a condus la o slăbire puternică a economiei. In timp ce poziţia Turciei în timpul crizei din Golf a garantat ajutoare din vest în valoare de 9000 mrd. lire turceşti (TL), pierderea unuia din principalii parteneri comerciali, Irakul, nu a putut opri regresul.

Inflaţia a ajuns la peste 70%, crescînd de la 60,4% în 1990. Deoarece factorii inflaţionişti nu au fost ţinuţi sub control, iar preţurile la consumator au crescut alarmant cu 9% în ianuarie, 5,4% în februarie şi cu 4,9% în martie, rata inflaţiei a ajuns la 78,7% pentru anul fiscal.

Efectele deteriorării economiei asupra industriei îngrăşămintelor cu fosfor au fost pronunţate în ultimii doi ani. Şase producători de îngrăşăminte în Turcia: Akdeniz Gubre, BAGFAS, Gubre Fabrikalari, Ege Gubre, Toros Gubre şi Tugsas au fost mult timp subvenţionate de stat. Liberalizarea pieţei în 1986 nu a adus o îmbunătăţire simţitoare a industriei, în schimb a servit la mărirea vulnerabilităţii, care a atins punctul culminant în timpul crizei din Golf. A devenit evident că fără plăţi subvenţionale şi cu o inflaţie de 60%, cererea de îngrăşăminte se micşorează, iar producţia urmează să fie oprită sau în cel mai bun caz instalaţiile trebuie să opereze mult sub capacitate.

Sub presiunea producătorilor, guvernul Turciei a decis să accepte cererea astfel că subvenţiile au fost mărite de la ≈ 20% la 50%.

In acelaşi timp, au fost reduse impozitele VAT pe vînzările de îngrăşăminte de la 12% la 1%. Ambele măsuri au acţionat din luna august 1991.

Sub reglementările noului guvern, scăderea preţurilor maximale oficiale, a fost proiectată pentru revitalizarea cererii de îngrăşăminte în sectorul agricol. Totuşi, principala participare a subvenţiilor a fost proiectată pentru a ajuta pe producătorii de îngrăşăminte. In cazul DAP, subvenţiile au crescut efectiv de la 450 TL/kg la 70 TL/kg în timp ce pentru TSP au crescut de la 350 TL/kg la 540 TL/kg. Subvenţiile pentru îngrăşămîntul complex 20-20-0 au crescut de la 300 TL/kg la 475 TL/kg, pentru 15-15-15 de la 310 TL/kg la 48 TL/kg iar pentru 25-5-0 de la 210 TL/kg la 335 TL/kg.

Se estimează o creştere de la 10-15% a necesarului de îngrăşăminte pînă în 1998 ţinînd seama de proiectul de irigare (GAP), care va mări suprafaţa arabilă. Acesta este cel mai mare proiect de acest fel în bazinul mediteranian şi va intra în funcţiune la sfîrşitul acestui an, cînd va intra în funcţiune barajul de pe masivul Ataturk. Cînd GAP va funcţiona la capacitatea totală, va cuprinde 22 diguri şi 19 staţii de energie, care vor furniza o treime din energia necesară Turciei. Va acoperi aproximativ jumătate din suprafaţa irigată, adăugînd 150 mii hectare pe an suprafeţelor arabile, iar suprafaţa totală irigată va fi de 1,7 mil. hectare. De la piatra de fundaţie, care a fost pusă în 1991, proiectul GAP a absorbit 9 mrd.$. Pînă în anul 2005 Turcia va cheltui încă 23 mrd.$, în timp ce alte 10 mrd.$ vor fi necesare pentru completarea proiectului în următorul secol.

Phosphorus & Potassium, nr.180, iul/aug.1992, p.16

L.P.

DOCUMENTARE

CHIMIE FIZICĂ

Cinetica şi mecanismul reacţiei dintre dioxidul de sulf şi amoniacul din gazele de evacuare. Reacţia dintre dioxidul de sulf şi amoniacul din gazele de evacuare este importantă pentru a înţelege dimensiunea echipamentelor şi sistemelor de control pentru un număr de procedee de purificare a gazelor de evacuare. Reacţia a fost studiată la presiune atmosferică, folosind diferite compoziţii ale gazelor de evacuare, reactoare ale căror ţevi au diametrul interior de 1,5-12mm, iar debitul variază între 0,5 şi 4,0 (NL)/min. Temperatura reacţiei, concentraţia de dioxid de sulf şi concentraţia de amoniac sînt de 40-80°C, 60-1000ppm şi respectiv 120-2000ppm. Conţinutul de apă din gazele reziduale este de 6% (vol), iar cel de oxigen de 5%(vol). Prima etapă a reacţiei este formarea sării de amoniu lichide conţinînd sulf în starea de oxidare IV pe suprafaţă. In prezenţa oxigenului şi a unor cantităţi mici (5ppm) de NO_2, S(IV) este oxidat ireversibil la S(VI) şi produsul devine solid şi stabil din punct de vedere termic. Acest produs conţine sulfat de amoniu primar. S-a propus un mecanism general ce implică două specii intermediare şi s-a determinat o expresie de viteză simplă conţinînd trei parametri. Cînd gazele de evacuare conţin numai SO_2, H_2O şi NH_3, se formează o sare de amoniu lichidă sau solidă, instabilă din punct de vedere termic, conţinînd S(IV). Dacă în gazele de evacuare se află O_2 şi NO_2, viteza de îndepărtare a SO_2 este semnificativ mai mare. Produsul obţinut este în special sulfatul de amoniu şi se formează pe suprafeţe. Deci, performanţele reactorului sînt determinate de suprafaţa acestuia mai degrabă decît de timpul de retenţie. Produsul s-a observat cînd presiunile parţiale ale NH_3 şi SO_2 depăşesc o anumită valoare prag. Aceasta depinde foarte mult de temperatura suprafeţei reactorului precum şi de concentraţiile de H_2O şi NO_2. Similar, s-a raportat o valoare prag şi pentru formarea nitratului de amoniu.S-a propus un mecanism ce implică reacţii în filmul de apă şi s-a dedus din mecanism o expresie de viteză triparametrică pentru reacţia reversibilă de ordinul întîi faţă de SO_2 şi NH_3. Hartley şi Matteson (1975) au propus o expresie de viteză pentru reacţia ireversibilă. In concluzie, sarea de amoniu se formează în gazele de evacuare ce conţin în primul rînd S(VI) datorită prezenţei oxigenului, NO şi NO_2. Reacţia are loc pe suprafeţe relativ reci, spre exemplu suprafeţe prin care se face transferul de căldură şi conducte insuficient izolate.

HJULER, K., DARU-JOHANSEN, K., Ind. Eng.Chem. Res ., **31**, nr.9, 1992, p.2110.

D.B.

Cinetica carbonilării oxidative a anilinei în prezenţa catalizatorului Pd/C-NaI. Cinetica carbonilării oxidative a anilinei la N,N-difenilureea a fost studiată utilizîndu-se sistemul catalitic Pd/C-NaI. S-a studiat efectul concentraţiei anilinei, cantităţii de catalizator, presiunii parţiale a CO şi O_2 şi a temperaturii asupra vitezei de reacţie, ordinul de reacţie fiind 1,5 în raport cu concentraţia de anilină, deci viteza de reacţie la început se măreşte odată cu creşterea presiunii parţiale a CO, iar la presiuni înalte, nu depinde de presiunea parţială a CO. Viteza de reacţie, în funcţie de presiunea parţială a oxigenului, trece printr-un maxim. O creştere a presiunii parţiale a oxigenului determină creşterea liniară a vitezei de reacţie pînă la o presiune de aproximativ $0,6x10^3$ kPa, dar apoi, creşterea presiunii Po_2 cauzează o inhibare puternică a vitezei de reacţie. Pe baza datelor de viteză de reacţie, s-a propus ecuaţia de viteză şi s-au evaluat parametrii cinetici.

$R_A = wkA^2BC/(1+k_AC_A + K_BC_B + K_CC_C)^2$ unde K_A, K_B, K_C-constantele de adsorbţie, m^3/kmol, C_A, C_B, C_C-concentraţiile de anilină, CO şi oxigen, kmol/m^3, k-constanta de viteză, $(m^3)^4/(kmol^3kg.s)$, w-concentraţia de catalizator, kg/m^3. Se explică şi un mecanism de reacţie posibil. S-a determinat energia de activare, E_a = 82,7kJ/mol. Reacţiile stoichiometrice sînt:

$$2ArNH_2 + CO + 1/2O_2 \rightarrow ArNHCONHAr + H_2O \quad (1)$$

NN'-difenilureea

$$ArNHCONHAr + ROH \rightarrow ArNHCOOR + ArNH_2 \quad (2)$$

fenil carbamat

Studii preliminare (Gupte şi Chaudhari, 1988) au arătat că doar reacţia (1) este catalitică. Deci, în consecinţă, în analizele cinetice se va lua în consideraţie doar reacţia (1).

GRUPTE, S.P., CHAUDHARI, R.V., Ind. Eng. Chem. Res. **31** nr. 9, 1992, p. 2069.

D.B.

Cinetica şi mecanismul extracţiei fierului (III) cu trioctilfosfin oxid. Experimentele efectuate în cazul reacţiei dintre Fe (III) şi trioctilfosfin oxid (TOPO) s-au realizat în sistem omogen, spre exemplu în soluţie de etanol 70% (gr.) în vederea clarificării directe a mecanismului de reacţie şi s-a găsit că mecanismul de reacţie este de tipul Eigen. Mai mult, s-au măsurat vitezele de extracţie ale Fe (III) cu TOPO. Viteza de extracţie a fierului funcţie de concentraţia de TOPO este o curbă monoton crescătoare cu un punct de inflexiune. Această comportare este caracteristică extracţiei cu solvenţi neutri. Adiţia ionilor de clor la faza apoasă

determină mărirea vitezei de extracţie datorită extracţiei sub forma $FeCl^{2+}$. Se simulează datele experimentale prin considerarea în etapele de extracţie a proceselor de difuzie şi reacţiei chimice propriu-zise la interfaţă. In această lucrare se studiază mecanismul extracţiei Fe (III) în sistemul acid percloric-apă/TOPO-hexan. Fe este metalul potrivit pentru cercetarea mecanismului de extracţie, deoarece complexul său se formează cu viteză foarte mică. Se încearcă clasificarea mecanismului de extracţie pe baza atît a studierii cineticii reacţiei dintre Fe (III) şi TOPO în sistem omogen cît şi a măsurătorilor adsorbţiei trioctilfosfin oxidului la interfaţă.
In studiile anterioare, simulările vitezei de extracţie s-au făcut utilizîndu-se constantele de viteză ca parametri variabili. In acest studiu, s-a considerat valoarea constantei vitezei de reacţie obţinută prin experimentele efectuate în sistem omogen folosind ca agent de extracţie acid organofosforos şi anume acid bis (2-etil, hexil) fosforic în soluţie apoasă de etanol 70% (gr.) (Matsuyama, ş.a., 1990).
MATSUYAMA, H., ş. a. , Ind. Eng. Chem. Res., **31** nr.9, 1992, p.2103.

D.B.

Efectul apei la oxidarea 2-butanonei în prezenţa pentaoxidului de vanadiu. Oxidarea 2-butanonei s-a studiat în prezenţa V_2O_5 şi V_2O_5 modificat cu Cs şi K la 250°C, la diferite presiuni parţiale ale apei la alimentare. Produsele cele mai abundente sînt acidul acetic şi acetaldehida. Alte produse principale sînt 2,3-butandiona şi oxizii de carbon. Adiţia apei la alimentare determină mărirea activităţii catalizatorului, precum şi a selectivităţilor pentru acid acetic, acetaldehidă şi 2,3-butandionă. Modificarea V_2O_5 cu ioni de metale alcaline determină creşterea activităţii. Mărirea activităţii datorită apei şi ionilor de metale alcaline se corelează bine cu micşorarea pierderilor în oxigen determinate prin măsurători termogravimetrice şi cu raporturi ale suprafeţei carbon/vanadiu determinate prin spectroscopie fotoelectrică cu raze X. Astfel, efectul principal al apei şi al metalelor alcaline este de a reduce depunerile de carbon pe catalizatori. Aproximativ 50% din depunerile de carbon sînt îndepărtate prin reacţia cu apa, rezultînd produse ce se obţin la oxidarea 2-butanonei. Efectul apei se poate explica astfel: creşterea presiunii sale parţiale la alimentare determină o aciditate Brönsted suplimentară la suprafaţa catalizatorului, creşterea acidităţii Brönsted putînd să conducă la mărirea depunerilor de carbon. Vitezele relative ale celor două reacţii şi anume, îndepărtarea depunerilor de carbon prin reacţia cu apa şi formarea acelor specii ce se depun în urma creşterii acidităţii Brönsted, determină efectul apei asupra activităţii. Activitatea mai mare observată cu creşterea presiunii parţiale a apei arată că reacţia apei cu speciile depuse pe suprafaţă sau cu precursorii lor este mai rapidă ca viteza de formare a acestora. S-a constatat că efectul adiţiei metalelor alcaline la V_2O_5 este similar cu cel observat la adiţia aburului în cazul reformării hidrocarburilor cînd se reduce cantitatea de cocs ce se depune pe catalizator.(Hadden, ş.a., 1991).
JAHAN, I., KUNG, H.H., Ind. Eng. Chem. Res. **31** nr. 10, 1992, p.2328.

D.B.

Studiul termodinamic al complexării ionilor divalenţi de cadmiu, mercur şi plumb în soluţii apoase cu N,N,N',N'-tetraacetatul de o-fenilendiamină. Studiile potenţiometrice s-au realizat asupra complexării ionilor de Cd şi Pb (M^{2+}) cu N,N,N',N'-tetraacetatul de o-fenilendiamină. (L^{4-}) în soluţii apoase la 25± 0,1°C şi I=1,00M ($NaClO_4$). Metoda tamponării cu ligand s-a aplicat cu succes la determinarea constantei de formare ($M^{2+} + L^{4-} = ML^{2-}$:K_{ML}) prin utilizarea electronilor selectivi pentru ionii de Cd şi Pb. Prin această metodă s-a obţinut log K_{ML}=13,37 pentru CdL şi 13,89 pentru PbL. Prin calorimetrie şi potenţiometrie s-au obţinut valorile pentru entalpia şi entropia de complexare şi anume:
$-\Delta H^o$ = 18,9 kJ/mol, ΔS^o = 193 J / k pentru CdL, $-\Delta H^o$ = 34,8 kJ/mol,
ΔS^o = 149 J/k pentru PbL şi respectiv $-\Delta H^o$ = KJ/mol, ΔS^o = 165J/k pentru HgL. S-au examinat parametrii termodinamici ai complecşilor acestor ioni divalenţi ai metalelor tranziţionale cu N,N,N',N'-tetraacetatul de o-fenilendiamina. Complecşii metalici se clasifică în două categorii, în funcţie de parametrii termodinamici:
A) Mn^{2+}, Cd^{2+} şi Pb^{2+} ($-\Delta H^o_{MHL}$ = -1, 1—1, 1kJ/mol;ΔS^o_{MHL} = 43-48JK^{-1} mol^{-1});
B)Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+} şi Zn^{2+} ($-\Delta H^o_{MHL}$ = 8,0-11, 3kJ/mol^{-1}; ΔS^o_{MHL} = 18-37Jk^{-1} mol^{-1}). Valorile mai mici ale $-\Delta H^o_{MHL}$ în cazul ionilor metalici din grupa A s-au explicat printr-o protonare simplă a oxigenului grupei carboxilat din complexul ML avînd grupele acetat nedisociate. Procesul de protonare a complecşilor ionilor metalici din grupa B se presupune că se realizează în două etape:1) Detaşarea grupei carboxilat de ionul metalic, urmată de hidratare, conduce la $M(L')(H_2O)^{2-}$, unde L' reprezintă anionul ligand cu o grupă carboxilat liberă. 2) Protonarea la un atom de oxigen al grupei carboxilat independentă.
AZUMA, S.,NAKASUKA, N., TANAKA, M., Bull. Chem. Soc. Jpn. **65**, nr.9, 1992, p. 2333.

D.B.

Structura dimerului de amoniac. Dezbatere între chimiştii-fizicieni. Intr-o serie de studii începînd cu 1985 asupra structurii dimerului de amoniac în faza gazoasă, William Klemperer a pus problema capacităţii amoniacului de a ceda legătura de hidrogen. Klemperer şi colaboratorii săi au utilizat spectroscopia de

microunde pentru a obţine spectrul de rotaţie de înaltă rezoluţie pentru o serie de izotopomeri ai dimerului de amoniac (dimeri avînd încorporaţi diferiţi izotopi ai hidrogenului şi azotului): $^{14}NH_3$- $^{14}NH_3$, $^{14}NH_3$-$^{15}NH_3$, $^{14}ND_3$-$^{14}ND_2H$ şi $^{14}ND_3$-$^{14}ND_3$. Din aceste spectre, chimiştii au dedus o structură ciclică pentru dimerul de amoniac determinată de cedarea unei legături de hidrogen. Rezultatele experimentale obţinute de Harvard contrazic mai multe calcule teoretice. Ele sugerează că dimerul de amoniac conţine o legătură de hidrogen tradiţională determinînd o aranjare aproape liniară a celor trei atomi implicaţi în legătură. Richard J. Saykally, profesor de chimie la Berkeley şi colaboratorii săi au utilizat spectroscopia FIR-VRT. Saykally susţine în urma experimentelor cuplate cu o nouă analiză teoretică asupra dimerului de amoniac efectuată de Ad van der Avoird şi colaboratorii săi de la Universitatea din Nijmegen din Olanda, că dimerul conţine o legătură de hidrogen liniară, amoniacul fiind atît donor cît şi acceptor de legături de hidrogen. Teoreticieni precum Schaefer, Clifford E. Dykstra de la Indiana University-Purdue University, Indianapolis şi David M. Hasset de la Universitatea din Melbourne au studiat şi ei structura dimerului de amoniac susţinînd că aceasta conţine o legătură de hidrogen liniară ,care nu este total rigidă, sugerînd că structura propusă de Klemperer este rezultatul "medierii vibraţionale". Este important de realizat că datele spectroscopiei FIR-VRT arată că dimerul de amoniac nu posedă o structură rigidă. Intr-adevăr, chimiştii din Berkeley susţin că nu se poate vorbi de o structură rigidă şi este în mod special dificil de imaginat inversia monomerului de amoniac făcîndu-se într-o configuraţie rigidă. Astfel, cînd vorbesc de structura dimerului de amoniac, ei se referă la minimum suprafaţei de energie potenţială intermoleculară, mai degrabă decît la poziţia fixă a nucleilor constituenţi. Calculele lui Van der Avoird, explică Saykally, arată că minimum suprafaţei de energie potenţială a dimerului de amoniac corespunde configuraţiei cu o legătură de hidrogen liniară. Maximum funcţiei de undă corespunde, totuşi, cu o structură ce deviază în mod considerabil de la configuraţia liniară către structura ciclică propusă de către Klemperer, Nelson şi Fraser.

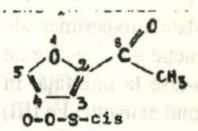
BAUM, R.M., Chemical Engineering News, 19 octombrie 1992, p. 20.

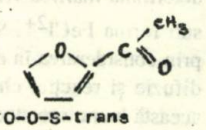
D.B.

CHIMIE ANALITICĂ

Spectrul de absorbţie şi de fosforescenţă a 2-acetil furanului.Spectrul de absorbţie şi spectrul de fosforescenţă ale 2-acetil furanului s-au măsurat în medii diferite la temperatura camerei şi la temperaturi joase. S-a găsit că 2-acetil furanul se găseşte în echilibru, sub forma unui amestec de conformeri: O-O-S-cis şi O-O-S-trans în filmul de polietilenă.

Conformerul 0-0-S-trans s-a considerat a fi produsul majoritar în mediu nepolar (spre exemplu în polietilenă) sau în fază gazoasă.





Pe de altă parte, în mediu polar, precum alcoolul polivinilic, 2-acetil furanul se află aproape în întregime sub forma conformerului S-cis. Benzile de fosforescenţă ale conformerilor 0-0-trans, respectiv cis, în polietilenă, se află la 447nm, respectiv 427nm. Spectrul de absorbţie UV a 2-acetil furanului constă în 3 benzi a căror maxime corespund la următoarele lungimi de undă: 307nm, 267nm şi 219nm în metanol. Banda de la 307nm corespunde unei tranziţii $n\pi^*$, iar celelalte două benzi se datorează unor tranziţii $\pi\,\pi^*$. Pornind de la rezultatele spectrale şi de la calculele OM, s-a discutat natura tranziţiilor electronice în cei doi conformeri. Spectrul de absorbţie a 2-acetil furanului s-a studiat în amestecul 1:1 format din etanol şi metanol la 101k şi în ciclohexan şi etanol la temperatura camerei. Acest compus prezintă două benzi electronice la 311,5nm şi 263,0nm în ciclohexan, la care tranziţiile 0-0 sînt la 356nm şi respectiv la 272nm. S-a mai constatat o bandă ascuţită la aproximativ 225nm.

Benzile de la 311,5nm şi de la 263,0 nm corespund tranziţiilor $n\pi^*$şi respectiv $\pi\pi^*$. Spectrul de fosforescenţă s-a determinat în polietilenă, el fiind dependent de lungimile de undă ale excitaţiilor. S-au trasat trei spectre de fosforescenţă ce s-au obţinut prin iradiere cu radiaţii de 285nm (A), 280 nm (B) şi 270 nm (C). Spectrul A prezintă picuri la 447nm şi 478nm şi benzi la 427nm, 460nm, 496nm şi 509nm

Dacă lungimea de undă a excitaţiei se micşorează , benzile de la 427nm şi 460nm se intensifică, iar în spectrul C, cele două benzi apar ca picuri clare. Aceasta arată că 2-acetil furanul prezintă două tipuri de benzi de fosforescenţă ce se datorează celor două specii chimice conformerul 0-0-S-trans şi conformerul 0-0-S-cis. Pentru a obţine informaţii mai detaliate asupra naturii electronice a 2-acetil furanului s-au făcut calcule de O.M.. Prima bandă (maxim = 311,5nm) s-a considerat ca tranziţie $S_0 \rightarrow S_1$ ($n\pi^*$), iar a doua bandă (maxim = 263,0 nm) s-a considerat ca tranziţie $S_0 \rightarrow S_2(\pi\pi^*)$. Banda foarte ascuţită din jurul valorii de 225 nm s-a desemnat a fi tranziţie $S_0 \rightarrow S_3$ ($\pi\pi^*$). S-a determinat că energia stării de triplet a conformerului O-O-S-cis este de 2,12 eV (585,4 nm), iar cea a comformerului O-O-S-trans este de 2,09 eV (592,4 nm).

OKUBO, J.,ş.a. Bull. Soc. Jpn. **65**, nr. 8, 1992, p. 2067.

D.B.

Polimeri avînd capacitatea de tamponare a pH-ului folosiţi ca reactivi în fază solidă. Răşinile copolimerice macroreticulare pe bază de copolimer stiren-divinilbenzen sînt funcţionalizate cu grupări de amine alifatice şi grupe carboxilat. Proprietăţile lor acide de disociere se studiază cu ajutorul metodei potenţiometrice.

Datorită proprietăţilor acide ale grupelor funcţionale incorporate, răşinile obţinute au capacitatea de tamponare în domeniul de pH cuprins între 4 şi 9 fiind folosite ca reactivi în fază solidă.

Pentru prepararea reactivului polimeric solid se utilizează polistiren clorometilat-divinilbenzen ca materie primă. Deşi se pot incorpora în matricea solidă diverse grupe acide care disociază, se folosesc în special grupe aminice alifatice a căror valori pKa variază într-un domeniu larg, depinzînd de natura fizico-chimică a substituenţilor de la atomul de azot. Se presupune că nu au loc reacţii secundare în procesul de derivatizare a polimerului. Curbele de titrare prezintă inflexiuni exact în punctele aşteptate, cînd grupele acide din răşini sînt neutralizate prin adăugare de bază standard. Fiecare răşină polimerică prezintă regiunea caracteristică de tamponare a pH-ului în funcţie de valoarea pKa a monomerului. Capacitatea de tamponare a pH-ului a acestor răşini se datorează protonării şi deprotonării aminice încorporate în răşina polimerică. In general, reacţiile chimice au loc în matricea polimerică necesitînd o viteză limitată. Astfel, o viteză de reacţie lentă poate constitui un dezavantaj cînd are loc concomitent o protonare foarte rapidă sau o descărcare în soluţie. In multe reacţii analitice, reglarea pH-ului este foarte importantă.

Totuşi, folosirea reactivilor de tamponare a pH-ului este limitată la sistemele omogene. Dacă, răşinile polimerice sînt înzestrate cu proprietăţi de disociere protonică corespunzătoare, răşinile se pot utiliza ca reactivi solizi de tamponare a pH-ului, ele putînd fi îndepărtate uşor printr-o simplă filtrare.

NAKAMO, K., ş.a., Bull. Chem. Soc. Jpn. **65**, nr.9, 1992, p. 2531.

D.B.

CHIMIE ORGANICĂ

$AlCl_3$-N,N-dimetil anilina: noi reactivi de scindare a eterilor benzilici şi alilici. Sistemul $AlCl_3$-N,N-dimetil anilina scindează uşor eterii benzilici în alcoolii corespunzători cu randamente excelente. De asemenea, combinaţia scindează şi eterii alilici şi metilici. numeroase grupe funcţionale, precum benzoiloxi, tiofenil, legătura dublă olefinică nu sînt afectate. S-au comparat efectele sistemelor $AlCl_3$-N,N-dimetil anilină şi $AlCl_3$-anisol. Benzil, 3-fenil propil eterul s-a tratat cu 3 echivalenţi de $AlCl_3$ şi 4 echivalenţi de anisol în CH_2Cl_2. Reacţia de scindare are loc uşor la temperatura camerei, timp de 1h şi se formează 3-fenil-1-propanol cu randament mare. Cînd se folosesc 2 echivalenţi de $AlCl_3$ şi 3 echivalenţi de anisol, reacţia nu este completă. Pentru scindarea eterilor benzilici sînt necesari acizi Lewis puternici. S-a găsit că N,N-dimetil anilina şi fenolul, în general compuşii aromatici bogaţi în electroni, sînt eficienţi la scindarea eterilor benzilici. N,N-dimetil anilina este superioară anisolului, întrucît ea poate fi rapid îndepărtată printr-o tratare cu soluţie apoasă acidă.

Dacă se folosesc 3 echivalenţi de $AlCl_3$ şi 4 echivalenţi de N,N-dimetil anilină în CH_2Cl_2 la temperatura camerei, reacţia de scindare are loc în mai puţin de 1h conducînd la alcooli corespunzători cu randamente excelente, în schimb la 0°C, reacţia nu are loc. Pentru scindarea aril, benzil eterului sînt necesare cantităţi mai mari de N,N-dimetil anilină (10 echivalenţi) în vederea obţinerii , cu randamente mari, de p-bromofenol. $AlCl_3$-N,N-dimetil anilina scindează mai uşor eterii alilici decît $AlCl_3$-anisolul în alcooli corespunzători. S-a găsit că N,N-dimetil anilina este un reactiv de scindare mai eficient. Deoarece $AlCl_3$-anisolul nu scindează eterii metilici ca N,N-dimetil anilina-$AlCl_3$, s-a folosit la scindarea chemioselectivă a eterului benzilic în prezenţa eterului metilic. $AlCl_3$ se leagă coordinativ la oxigenul eteric, apoi nucleofilul slab atacă atomul de carbon benzilic. Sistemul $AlCl_3$-N,N-dimetil anilină este un reactiv excelent pentru scindarea eterilor benzilici, precum şi a celor alilici.

Avantajele prezentate sînt: timp scurt de reacţie, condiţii de reacţie blînde, manipularea uşoară a reactivului, compatibilitatea cu grupe funcţionale precum benzoiloxi, tiofenil, legătura dublă olefinică. In cazul prezenţei grupei nitro şi metoxi, eficient este sistemul $AlCl_3$-anisol.

AKIYAMA, T., HIROFUJI, H., UZAKI, S., Bull. Chem. Soc. Jpn. **65**, nr. 7, 1992, p.1932.

D.B.

Structurile cristalelor de tetra (alchiltio) tetratiafulvalenă (TTCn-TTF; n = 7,9,11). Structurile cristalelor de tetra (alchiltio) tetratiafulvalenă (TTCn-TTF) cu catene alchilice lungi ($7 \leq n \leq 11$) pot fi împărţite în două grupe diferite (forma I şi forma II) în funcţie de conformaţiile diverse ale catenei alchilice. Deşi cristalele de TTC_{17}-TTF prezintă două faze (triclinică şi monoclinică) modul de stocare a acestor faze este aproape acelaşi (forma II).

TTC_9-TTF cristalizează în două forme diferite: forma I (faza triclinică) şi forma II (faza monoclinică). Cristalul de TTC_{11}-TTF adoptă numai structura formei I. Deşi moleculele în ambele forme au formă de scaun şi structuri în formă de coloană, lanţurile alchilice ale cristalelor, ce se găsesc în forma I, sînt dispuse paralel unul faţă de altul, rezultînd o împachetare mult mai fixă decît în cazul cristalelor, ce se găsesc în forma II. Aceste rezultate sînt însoţite de modificarea rezistivităţilor electrice şi a energiilor de activare ale TTC_n-TTf ($n \geq 8$). Sistemele cu lanţ lung au rezistivităţi mai mici decît cele cu lanţ scurt ($10^2 \Omega$ cm). Mai mult, acestea prezintă tranziţii de fază solid-solid. Catenele lungi alchilice trebuie deci să joace un rol important în schimbarea proprietăţilor stării solide a cristalelor cu valori ale lui "n" în jur de 8.

(TTC_7-TTF$\equiv C_{34}H_{60}S_8$; TTC_9-TTF$\equiv C_{42}H_{76}S_8$; TTC_{11}-TTF$\equiv C_{50}H_{92}S_8$).

La cristalele de TTC_n-TTF cu conformaţii baie (n=1,2,3), catenele alchilice împiedică orice extindere a suprapunerii sistemului central de electroni π. Conductivităţile relativ bune ale cristalelor de TTC_n-TTF cu catene alchilice lungi (n≥4) se datorează suprapunerii eficiente a sistemelor π adiacent şi central. In cazul moleculelor de TTC_n-TTF cu n≥4, grupele centrale C_6H_8 se pot îngrămădi una peste alta foarte tare. In cristalele în forma II şi III, totuşi, deşi interacţiile din cadrul structurii în formă de coloană prin catenele alchilice sînt eficiente, interacţiile dintre structurile în formă de coloană par a fi slabe în special la cristalele în forma III (acest fapt putînd fi o cauză a punctelor de topire destul de scăzute), întrucît lanţurile alchilice nu sînt paralele unul faţă de altul. Cristalele în forma I cu n ≥ 8 prezintă interacţii eficiente în cadrul şi între structurile în formă de coloană; astfel, forţele de atracţie de tip Van der Waals sînt destul de puternice şi ele determină micşorarea eficientă a distanţelor dintre planuri.

NAKANO, C., ş.a., Bull. Chem.,Soc. Jpn. **65**, nr. 8, 1992, p. 2086.

D.B.

Halogenarea folosind polihalogeni de săruri cuaternare de amoniu. Diclorurarea derivaţilor acetilici aromatici cu tetracloroiodat de benziltrimetilamoniu. Reacţia derivaţilor acetilici aromatici cu o cantitate molară dublă de tetracloroiodat de benziltrimetilamoniu ($BTMAICl_4$) în acid acetic la 70°C timp de cîteva ore, conduce la derivaţi dicloroacetilici cu randamente bune.

$$ArCOCH \xrightarrow[AcOH,\ 70^{o}C]{2BTMAICl_4} Ar\text{-}COCHCl_2$$

In aceste reacţii, reactivul principal de clorurare este probabil hipoclorura de acetil, care se poate produce prin reacţia $BTMAICl_4$ cu acid acetic.

$$2PhCH_2(CH_3)_3\,N^+ICl_4^- + 2CH_3COOH \rightarrow$$

$$\rightarrow 2PhCH_2(CH_3)_3N^+ICl_2^- + 2CH_3COOCl + 2HCl$$

$$ArCOCH_3 + 2CH_3COOCl \rightarrow ArCOCHCl_2 + 2CH_3COOH$$

Deci:

$$ArCOCH_3 + 2PhCH_2(CH_3)_3N^+ICl_4^- \rightarrow$$

$$\rightarrow ArCOCHCl_2 + 2PhCH_2(CH_3)_3N^+ICl_4^- + 2HCl$$

Produsul secundar, $BTMAICl_2$ este atît de insolubil în acidul acetic la temperatura camerei încît este uşor separabil din amestecul de reacţie. Reacţiile derivaţilor aromatici cu o cantitate echimoleculară de $BTMAICl_4$ la reflux cu 1,2-dicloroetan-metanol conduce la derivaţi cloroacetilici cu randamente bune, iar specia principală în aceste reacţii este CH_3OCl. Reacţia derivaţilor acetilici aromatici cu o cantitate molară dublă de $BTMAICl_4$ în 1,2-dicloretan-metanol la reflux conduce la derivaţi cloroacetilici ca produse principale şi numai o cantitate mică de derivaţi dicloroacetilici, chiar dacă reacţia are loc cîteva ore. Deci, reactivitatea la clorurare a hipoclorurii de acetil este mai mare decît cea a hipoclorurii de metil. Metoda de diclorurare a derivaţilor acetilici aromatici incluzînd 3,3-dimetil-2-butanona prin folosirea $BTMAICl_4$, un reactiv de clorurare solid, este eficientă datorită uşurinţei, simplităţii, generalităţii şi randamentelor bune. Mai mult, produsul secundar, $BTMAICl_4$ este uşor transformabil în $BTMAICl_4$ prin tratarea cu clor în diclorometan.

KAKINAMI, I., ş.a., Bull.Chem.Soc.Jpn.**65** nr.9, 1992, p. 2549.

D.B.

Legături de hidrogen în complecşii de incluziune ai hepta (2,3,6-tri-O-metil)-β-ciclodextrină cu clorofenoli în solvenţi organici. S-a găsit că (2,3,6-tri-O-metil)-β-ciclodextrină (TMβCD) formează complecşi de incluziune cu p-şi m-clorofenol în solvenţi organici precum ciclohexan. In complexul de incluziune, p- sau m-clorofenolul încorporat în interiorul cavităţii TMβCD este legat prin legături de hidrogen de TMβCD. Constantele de echilibru ale formării complecşilor de incluziune ai p- şi m-clorofenol cu TMβCD în hidrocarburi saturate sînt cu un ordin de mărime mai mari decît cele în apă. Determinarea valorilor pentru -ΔS pentru formarea complecşilor de incluziune în hidrocarburile saturate ce sînt semnificativ mai mari decît cele obţinute în apă sugerează o structură rigidă a complexului de incluziune care se întăreşte prin legătura de hidrogen dintre clorofenol şi TMβCD în hidrocarburile saturate. S-a constatat că în soluţii apoase, o-clorofenolul formează complex de incluziune cu TMβCD, dar în ciclohexan, la concentraţiile de TMβCD studiate, nu formează complex. In solvenţii organici, legăturile de hidrogen dintre p- sau m-clorofenol şi TMβCD se formează în interiorul cavităţii TMβCD şi nu apar cînd clorofenolul se află în afara cavităţii (în solvent). Parametrii termodinamici pentru formarea complecşilor de incluziune în solvenţi organici implică pe cei corespunzători formării legăturilor de hidrogen între TMβCD şi clorofenoli. Domeniul larg în care variază ΔS pentru solvenţii organici se datorează în oarecare măsură structurii rigide a complecşilor de incluziune în solvenţi organici.

Complecşii de incluziune cu ciclodextrine, în care molecula din interiorul cavităţii este legată prin legături de hidrogen, sînt propuşi ca intermediari în reactoarele chimice catalizate de ciclodextrine.

HAMAI, S., Bull. Chem.Soc.Jpn. **65**, nr.9, 1992, p.2323.

D.B.

CHIMIE ANORGANICĂ

Sinteza, caracterizarea şi proprietăţile complecşilor $V^{IV}O$-Ln(III) (Ln = La, Pr, Eu, Gd, Tb) cu N,N'-bis (3-carboxisaliciliden) etilendiamina. S-au sintetizat complecşi ai oxovanadiului (IV) şi europiului (III), $[VO(H_2fsaen)].2H_2O$ şi $[Eu(H_2fsaen)\text{-}NO_3(H_2O)_n].$ $.(5\text{-}n)H_2O$ şi complecşi dinucleari ai oxovanadiului (IV)-pământ rar (III), $[VOLn(fsaen)NO_3(H_2O)_n].$ $.(m\text{-}n)H_2O$ (Ln=La, Pr, Eu, Gd, Tb) cu N,N'-bis (3-carboxisaliciliden) etilendiamină (H_4fsaen). Ionii de oxovanadiu (IV) şi de europiu (III)în respectivii complecşi mononucleari sînt legaţi la reţeaua de formare din cei patru atomi de oxigen ai ligantului, în timp ce în cazul complecşilor ai $V^{IV}O$-Ln(III), ionul $V^{IV}O$ este legat de reţeaua formată din doi atomi de oxigen şi doi de azot, iar ionul Ln(III) este legat la reţeaua formată din patru atomi de oxigen. Complecşii de $V^{IV}O$-Ln(III) prezintă frecvenţa de vibraţie a legăturii C=N la 1620 cm^{-1}, iar frecvenţa (C=N) de vibraţie se află la 1640 cm^{-1} pentru complexul $[VO(H_2fsaen)].2H_2O$, arătînd coordinarea atomilor de azot azometinici la ionii metalici, V(IV) sau Ln(III). Complexul mononuclear $[Eu(H_2fsaen)(NO_3)(H_2O)_n].$ $.(5\text{-}n)H_2O$ nu prezintă bandă în spectrul IR în jurul valorii de 1700 cm^{-1} precum ligandul sau complexul $[Cu(H_2fsaen)].1/2H_2O$ caracteristică grupei carboxil necoordinată şi nici la 2800-2000 cm^{-1}, banda caracteristică a grupei OH din grupa carboxil chelatizată. In spectrul IR apare o bandă la 1540 cm^{-1} sugerînd că în cazul complexului $[Eu(H_2fsaen)(NO_3)(H_2O)_n].$ $.(5\text{-}n)H_2O$, ionii de Eu sînt legaţi de reţeaua de patru atomi de oxigen. S-au determinat spectrele de absobţie ale complecşilor ai $V^{IV}O$-La(III), $V^{IV}O$-Eu(III) şi $V^{IV}O$-Gd(III) în DMF şi DMSO pentru a se examina efectul solventului. Pe baza spectrelor de adsorbţie, se sugerează că amino alcoolii sînt legaţi precis la centrul heterometalic $V^{IV}O$-Ln(III), prin intermediul atomului de azot şi prin intermediul oxigenului la Ln(III). Măsurătorile spectrale de fluorescenţă relevă că banda de fluorescenţă a Eu(III) pentru complexul mononuclear al Eu(III) apare, dar dispare precis în cazul complexului dinuclear $V^{IV}O$-Eu(III).

SAKAMOTO, M., ş.a., Bull. Chem. Soc.Jpn. **65**, nr.9, 1992, p. 2514.

D.B.

Studierea fosfatului din Jhamarkotra (India). Sînt prezentate rezultatele testelor asupra rocii fosfat din Jhamarkotra (India)

S-au evaluat performanţele minereului cu grad mare de util, ganga (50/50) minereului cu conţinut mare de util şi un concentrat al rocii din Jhamarkotra pentru procesul hidrohemihidrat (HDH). Minereul cu conţinut mare de util este un depozit dolomitic expus la aer,care se prezintă sub forma de cipsuri conţinînd 30,5-33% P_2O_5. Concentratul, care constă dintr-un minereu dolomitic cu 17% P_2O_5 este subteran şi conţine după filtrare 34-36% P_2O_5 şi aproximativ 12% apă. Probele de rocă au o umiditate de 3,8% în cazul minereului cu conţinut mare de util şi de 10,4% pentru concentrat. Raportul CaO/P_2O_5 variază de la 1,39 la 1,46, ceva mai mic decît pentru alte roci sedimentare de tip fosfat obişnuite. O valoare scăzută arată un consum de acid sulfuric scăzut şi fără gips. Conţinutul de Na_2O şi K_2O este foarte scăzut în comparaţie cu alţi fosfaţi din Florida, Khouribga, Nordul Carolinei, sugerîndu-se că problemele cauzate de fluorosilicaţii de sodiu şi de potasiu pot fi neglijate.

Nivelele combinate ale celor trei metale şi anume Fe_2O_3, Al_2O_3 şi MgO variază de la 1,4% la 2,7%. Nivelul carbonatului variază între 2,4% şi 5,3% şi se află în acelaşi domeniu cu al altor fosfaţi, fiind necesară adăugarea de despumant. Concentraţia de Cd este extrem de mică (<1ppm), ea fiind tipică pentru apatitele indigene. Conţinutul de clor este suficient de mic pentru a se produce acid cu coroziune mică. Concentraţia de uraniu variază în acelaşi domeniu ca şi în cazul altor roci şi este printre cele mai mici care au putut fi găsite la fosfaţii comerciali. Roca indiană trebuie întîi măcinată înainte de alimentarea sa în instalaţia procedeului HDH.

GOBBITT, J.M., AXELSSON, A., Phospphorus & Potassium, nr.181, septembrie-octombrie 1992, p.34.

D.B.

INGINERIE CHIMICĂ

Reactorul de piroliză tubular şi cu manta pentru producerea olefinelor. S-a introdus o nouă tehnologie de cracare termică folosind reactoare de piroliză de tip tubular şi cu manta, în care accentul se schimbă de la transferul de căldură prin radiaţii la transferul de căldură convectiv. Geometria propusă pentru reactor poate conduce la o distribuţie omogenă a temperaturii. Configuraţia reactorului a fost propusă de Institutul Francez de Petrol (Feugier, ş.a., 1989). Acesta are următoarele caracteristici: este vertical, înălţimea mantalei cilindrice este de 10,02m, are 37 de ţevi de cracare cu diametrul de 26mm, într-o aşezare triunghiulară, cu un pas de 38,5mm. Ţevile sînt încălzite cu ajutorul gazelor arse, care circulă în echicurent cu gazele de proces. Viteza debitului masic superficial a gazelor arse în reactor este de 85m/s. Aceasta este mai mare de 30-40 de ori decît cea în cuptoarele de cracare convenţionale.

Ca rezultat, contribuţia transferului de căldură de la gazele arse la ţevi, prin convecţia forţată este considerabil mai mare decît la cuptoarele tradiţionale. Simetria reactorului permite clasificarea celor 36 de ţevi

în 6 tipuri de ţevi. Reactorul este împărţit în zone cu ajutorul celor 29 de plane echidistante, paralele faţă de placa inferioară a reactorului. Modelul reactorului, ţinînd seama de fiecare amănunt al geometriei sale şi mecanismele diferite de transmitere a căldurii se combină cu modelul cinetic riguros bazat pe un mecanism de reacţie radicalic pentru a se determina profilul de temperatură în reactor, transmiterea căldurii de la gazele arse la gazele de proces, conversia naftei împreună cu randamentele produselor în diferitele tipuri de ţevi. Temperatura pereţilor exteriori ai ţevilor poate atinge valori de 1030°C, acestea fiind acceptabile la intrarea în ţevile reactorului, unde vitezele de cocsificare sînt mici. Viteza de cocsificare creşte odată cu lungimea reactorului pînă la 2,5m, deoarece se măreşte concentraţia de precursori ai cocsului odată cu conversia, dar aceasta se micşorează dincolo de această distanţă, împreună cu temperatura ţevilor. Viteza iniţială de cocsificare este relativ scăzută. Pentru o conversie a naftei de 92% în ţeava centrală şi de 96% în ţevile periferice se obţin randamente în etilenă de 28% şi respectiv 30%(gr).Randamentele în propilenă sînt departe de maximum de 17,9% (gr).

Numai ţevile periferice primesc o cantitate de căldură suficientă prin radiaţii de la pereţii mantalei. Cu cît ţeava are o poziţie mai centrală, cu atît primeşte o cantitate mai mică de căldură prin radiaţii de la pereţii mantalei. Această configuraţie permite încălzirea unui număr mai mare de ţevi într-un mod uniform. Un alt avantaj al profilelor uniforme de temperatură este viteza de cocsificare mai mică şi deci, lungimea mai mare a reactorului. Experimentele de decocsificare se pot realiza la temperaturi mai înalte, folosind numai abur. Raportul mare suprafaţă/volum al ţevilor, permite transmiteri de căldură mari şi deci, funcţionări în condiţii foarte severe şi la timpi de retenţie de ordinul a 100ms. Aceasta limitează reacţiile secundare şi favorizează producerea olefinelor. Simularea modelului este un instrument excelent pentru optimizarea viitoare a geometriei reactorului propuse şi a condiţiilor de operare.

HEYNDERICHX, GERALDINE, J., FROMENT, G. F., MARTIN, G.H., Ind. Eng. Chem. Res. **31**, nr.9, 1992, p.2080.

D.B.

Oxidarea selectivă a n-butanului la anhidrida maleică. Studii efectuate într-un reactor cu recirculare. S-a studiat oxidarea n-C_4H_{10} la anhidridă maleică într-un reactor de recirculare. S-au testat două tipuri de modele, considerîndu-se că ionii V^{5+} sînt selectivi, iar V^{4+} sînt neselectivi şi viceversa. Datele obţinute în reactorul cu recirculare sprijină modelul ce consideră ionii V^{5+} selectivi pentru reacţia de oxidare la anhidridă maleică. In urma studiilor de modelare, Bej şi Rao au ajuns la concluzia că ionii V^{5+} sînt selectivi pentru oxidarea n-butanului la anhidridă, iar ionii V^{4+} sînt selectivi pentru combustia butanului. Rezultatele obţinute în reactorul diferenţial sînt testate şi confirmate folosind reactorul cu recirculare. Catalizatorul folosit a fost VPO, iar ca promotori s-au utilizat Mo şi Ce (adăugaţi simultan). Molibdenul are rolul de a mări selectivitatea pentru anhidrida maleică, iar ceriul conduce la creşterea conversiei n-butanului. Catalizatorul prezintă următoarele caracteristici: P/V (atomic) = 1,08, Mo/V (masic) = 0,06 şi Ce/V (masic) = 0,02. In industrie, în general, conversia este menţinută sub 80% în vederea limitării oxidării anhidridei la oxizi de carbon. Analizele chimice ale catalizatorului folosit indică prezenţa ionilor de vanadiu în trei stări de oxidare. S-au considerat două modele. Modelul I consideră următorul ciclu redox:

pentru formarea $C_4H_2O_3$: $V^{5+} \underset{-e}{\overset{+e}{\rightleftarrows}} V^{4+}$

pentru formarea CO_x: $V^{4+} \underset{-e}{\overset{+e}{\rightleftarrows}} V^{3+}$

iar pentru modelul II, ia în considerare următorul ciclu redox:

pentru formarea $C_4H_2O_3$: $V^{4+} \underset{-e}{\overset{+e}{\rightleftarrows}} V^{3+}$

pentru formarea CO_x: $V^{5+} \underset{-e}{\overset{+e}{\rightleftarrows}} V^{4+}$

Estimarea parametrilor cinetici s-a făcut, în urma unor experimente conduse la 400°C, 420°C, 440°C prin analiză de regresie neliniară folosindu-se algoritmul Marquardt Bsolve. Oxidarea n-butanului s-a considerat reacţie de ordinul I în raport cu butanul. Se consideră că debitul iniţial nu conţine AM, conversia corespunzătoare unei singure treceri prin reactor, la o conversie totală de 70% şi raport de recirculare de 30, este de numai 7%. Deci, concentraţia de AM la o singură trecere prin reactor este suficient de mică pentru a se putea neglija reacţia: AM→CO_x. Studiile efectuate cu ajutorul reactorului cu recirculare confirmă modelul ce presupune ionii V^{5+} selectivi pentru oxidarea n-C_4H_{10} la anhidrida maleică. O concluzie similară s-a obţinut anterior de către aceiaşi autori, în cazul folosirii reactorului diferenţial. Valorile energiei de activare sînt în acelaşi domeniu cu cele obţinute în cazul reactorului diferenţial. S-au folosit rezultatele obţinute în cazul reactorului diferenţial şi al celui cu recirculare pentru prevederea performanţelor reactorului integral. Rezultatele se potrivesc bine pentru conversii de pînă la 60%, pentru care se poate neglija oxidarea AM→CO_x.

BEJ. S.K., RAO, M.S., Ind. Eng. Chem. Rev. **31**, nr.9, 1992, p.2075.

D.B.

Hidrocracarea în condiţii blînde a unei materii prime nestabile într-un reactor în strat fluidizat trifazic. Hidrocracarea în condiţii blînde (400°C, 125 atm) a unei materii prime nestabile (ulei provenit din şisturile bituminoase) s-a realizat într-un reactor în strat fluidizat trifazic, în prezenţa unui catalizator de sulfură de nichel şi molibden. Procesul s-a condus în funcţie de proprietăţile fizico-chimice şi de compoziţia chimică a

uleiului natural şi tratat. Instalaţia atinge starea staţionară după 36 h pentru aproape toţi parametrii, rămînînd constantă pînă la 72h, aceasta văzîndu-se, prin controlarea viscozităţii, densităţii, conversiei C_{20}+, selectivităţii pentru nafta şi diesel, raportului C/H şi compoziţiei fazelor gazoasă şi lichidă. O excepţie o reprezintă hidrogenarea compuşilor aromatici care atinge un nivel constant numai după 54h. Datele despre compoziţia chimică a materiei prime şi a uleiului tratat sînt, în general, în concordanţă bună cu caracterizările fizico-chimice. Compararea acestor date cu rezultatele obţinute în cazul altor procese în strat fluidizat sau în strat fix justifică folosirea reactorului în strat fluidizat trifazic ca un proces alternativ pentru hidrotratarea materiilor prime nestabile (grele), precum uleiul obţinut din şisturi bituminoase. Pe lîngă parametrii globali (densitate, viscozitate, conversie) ce sînt urmăriţi, este important să se urmărească conţinutul de substanţe aromatice, spre exemplu, calitatea produsului în timpul hidrocracării. Metodologia aplicată la identificarea şi cuantificarea complecşilor prezenţi în uleiul provenit din şisturi bituminoase, natural şi tratat, reprezintă un instrument puternic pentru înţelegerea şi determinarea reacţiilor chimice complexe din cadrul hidrocracării.

In ciuda unor aspecte critice (pierderi de compuşi volatili în timpul fracţionării probelor şi dificultăţi în identificarea şi cuantificarea unor compuşi chimici, în special a celor ce se găsesc în concentraţii foarte mici), metodologia permite identificarea reacţiilor compuşilor cu reactivitate joasă şi determinarea nivelului de hidrogenare atins.

GUILHRME, L.M.S., ş.a., Ind. Eng. Chem. Res. **31**, nr.9, 1992, p. 2127.

D.B.

COROZIUNE

Reacoperiri anticorozive. Coroziunea gazelor de înaltă temperatură poate duce rapid la distrugerea materialelor metalice, în special cînd piesele sînt supuse unui ciclu termic, care intervine în majoritatea utilizărilor industriale.

Evitarea acestei coroziuni este posibilă prin depunerea unui nou tip de acoperire. Soluţiile avute în vedere introduc elemente de aliere generatoare de straturi protectoare, ce constituie în acelaşi timp bariere împotriva difuziunii, fără ca fenomenele de exfoliere în urma şocului termic să se manifeste prea pregnant. Cromul, ce generează oxid de crom şi aluminiul, care duce la formarea oxidului de aluminiu, sînt metale privilegiate. Prezenţa pămînturilor rare în conţinut foarte redus în componenţa materialelor metalice a fost considerată benefică, dar au existat impedimente la nivelul prelucrării:omogenitatea nesatisfăcătoare în cazul introducerii iniţiale în topitură, cost foarte ridicat şi aplicaţii limitate. Rezultate foarte satisfăcătoare au fost obţinute recent de către Laboratorul de cercetări asupra reactivităţii solidelor, din Dijon, în colaborare cu Laboratorul de electrochimia solidelor, din Besançon şi Rhône-Poulenc.

Cercetările acestora s-au concretizat în realizarea depunerilor de elemente active (pămînturi rare), prin diverse metode chimice "blînde" urmate de tratamente termice. Aceste metode chimice de prelucrare facilă, chiar în cazul pieselor brute sînt cufundarea în soluri realizate în solvenţi cu aditivi, depunerile prin electroforeză ale solurilor de oxizi ai pămînturilor rare şi, mai recent, reacoperirile realizate plecînd de la precursori orgono-metalici. Aceste reacoperiri reduc viteza de coroziune a oţelurilor industriale obişnuite, cum ar fi inoxul 18-10, cu aproximativ 50% şi mai cu seamă elimină aproape în totalitate fenomenul de exfoliere.

COLSON, J.C., Informations Chimie, nr.339, nr.special iunie 1992, p.84.

R.N.

Noi materiale de construcţie metalice, rezistente la coroziune, în industria chimică. Sînt prezentate direcţiile de dezvoltare în ceea ce priveşte materialele de construcţie metalice rezistente la coroziune, în funcţie de noile cerinţe impuse de obţinerea unor randamente superioare, de realizarea de procedee tehnologice avansate. Aceste direcţii se referă la dezvoltarea oţelurilor rezistente la coroziune, în sensul reducerii coroziunii intercristaline, al eliminării celui mai periculos tip de coroziune electrochimică, prin modificarea compoziţiei şi a texturii şi al creşterii rezistenţei mecanice. Aceste eforturi în cele trei direcţii fac posibilă selectarea celui mai potrivit material de construcţie pentru un anumit scop.

De fapt, materialele de construcţie metalice nu s-au schimbat în esenţă, ci doar şi-au lărgit varietatea.Se urmăreşte realizarea utilajelor chimice din oţeluri rezistente la coroziune, din aliaje speciale şi din metale rare. In ceea ce priveşte oţelurile rezistente la coroziune, există tendinţa reducerii coroziunii intercristaline. Aceasta se poate face prin stabilizarea cu elemente de aliere (Ti, Nb) sau, mai nou, prin scăderea conţinutului de carbon. Astfel, există oţeluri cu conţinut mic de carbon LC(<0,03% C), oţeluri cu conţinut foarte mic de carbon ELC(<0,02%) şi oţeluri cu conţinut extrem de mic de carbon (conţinutul de C+N<0,01%) ELI.

Rezistenţa mecanică a acestor oţeluri depinde de gradul de aliere cu diverse elemente, precum şi de rapoartele de aliere în care se găsesc aceste elemente: Cr, Ni, Mo, Mn, Cu, Al, Si.

Sînt prezentate diverse ponderi ale C şi ale elementelor de aliere pentru oţelurile martensitice, ferit-austenitice, austenitice şi feritice, ponderi care au ca efect o coroziune redusă. Sînt date exemple de materiale de construcţie, specificîndu-se compoziţia şi proprietăţile pentru scopuri ce reclamă o protecţie la coroziune deosebită: pentru reactorul de uree, pentru instalaţii ce funcţionează în ape marine şi pentru tuburi de susţinere a catalizatorului de reformare cu abur suprasaturat a gazului metan. Aliajele speciale realizează materiale cu specificitate deosebită în anumite condiţii de lucru.Sînt prezentate proprietăţile cîtorva aliaje, dintre care:aliaj Ni-Cu, aliaj Hastelloy Ni-Mo, aliaj Hastelloy B,

Hastelloy C, Hastelloy C-276, aliaj Chlorimet-2 şi Chlorimet-3. In ce priveşte metalele rare, sînt prezentate ponderile în care apare Ti în combinaţiile metalice şi modul în care acesta infuenţează coroziunea; de asemenea discuţia include aliajul Ti-Pd, zirkaloy, Ta, Nb, Mo, Wo.

Standardele internaţionale prezintă limite minime pentru diferitele elemente de aliere. Pentru ca aceste ponderi să crească, societăţile trebuie să se implice puternic şi în domeniul cercetării şi al dezvoltării, scopul fiind reducerea coroziunii prin creşterea ponderii elementelor de aliere.

BALAZS, S., Magyar Kémikosok Lapja, **47**, nr.10, 1992, p.405.

R.N.

MEDICAMENTE

Evaluarea proprietăţilor de comprimare ale unui nou excipient pentru comprimarea directă. LUDIPRESS s-a dovedit un bun excipient pentru comprimarea directă. Prin utilizarea acesteia s-a considerat că pentru a se obţine comprimate cu bune proprietăţi acestea trebuie să fie preparate la forţe mici de compresie. De asemenea, s-a evidenţiat necesitatea adăugării de agenţi de glisare, cum sînt stearatul şi Pruv (stearil fumaratul de sodiu). Timpul de amestecare al agenţilor de glisare nu a avut nici un efect asupra rezistenţei mecanice a comprimatelor. Utilizarea de Pruv a prezentat, faţă de utilizarea de stearat de magneziu, un avantaj în privinţa timpului de dezagregare, care nu a fost aproape deloc influenţat. Capacitatea de liere a excipientului LUDIPRESS a fost mai mare în comparaţie cu cea a celulozei microcristaline. De asemenea, potenţialul de diluţie, în cazul utilizării de acid acetilsalicilic a fost mare, constînd în faptul că a putut fi comprimat sub formă de comprimate în proporţie de 70% din aceasta. Adăugarea unui agent de dezagregare, extra, s-a dovedit necesară. Timpii de dezagregare cei mai buni s-au obţinut cu carboximetilceluloză reticulară, Exploatab 4% şi Kolidon CL 2%. Profilele de dizolvare, ale acidului acetilsalicilic, în cazul în care în comprimate s-au incorporat agenţi de dezagregare, ar putea fi interpretate, cel mai bine, prin cinetici de prim ordin. In cazul obţinerii de comprimate de fenobarbital s-a constatat că rezistenţele la rupere au crescut pe măsura creşterii concentraţiei de substanţă activă, iar timpii de dezagregare au fost foarte mici. Comprimatele au fost conforme specificaţiilor numai la forţa de compresie de 2kN; în cazul unor forţe de compresie mai reduse friabilităţile au fost mari, iar în cazul unor forţe de compresie mai mari timpii de dezagregare au fost mai prelungiţi.

PLAIZIER-VERCAMMEN, J.A., VANDEN BOSSCHE, H., Pharm. Ind., **54**, nr.11, 1992, p.973.

M.M

Efectul bazelor de unguente şi a gelurilor asupra eliberării şi distribuţiei oculare a cotrimoxazolului, la subiecţi biologici. Studiindu-se efectul a diferite baze de unguente cum sînt: lanolina, vaselina, amestec de vaselină-lanolină (9:1) şi polietilenglicol 400-6000(2: 3), precum şi a unor geluri obţinute prin dizolvarea de polivinilpirolidona K_{25} într-o cantitate egală de tampon izotonic de citrofosfat (pH 6,8), s-a constatat că distribuţia amestecului de substanţe active sulfametoxazol şi trimetoprim, a fost influenţată de compoziţia vehicul. Eliberarea ambelor substanţe medicamentoase, din unguente şi geluri, a avut loc în următoarea ordine: polivinil pirolidonă> polietilenglicol> carboximetilceluloză sodică > lanolină-vaselină > vaselină. Această distribuţie, la nivel ocular, a ambelor substanţe medicamentoase, sulfametoxazol şi trimetoprim s-a constatat că a fost influenţată, în mare măsură, de tipul de bază alunguentelor şi gelurilor. In plus, absorbţia, de către ţesuturile oculare a fost diferită. Distribuţia totală a trimetoprimului, în diferite ţesuturi oculare, după 4 ore de la aplicare, a fost, în funcţie de excipientul folosit, următoarea: mg/g de excipient: 6,3 (polivinilpirolidonă); 2,25 (carboximetilceluloză sodică); 9,8 (lanolină-vaselină); 4,64 (polietilenglicol); 8,86 (vaselină). In acelaşi timp, distribuţia totală a sulfametoxazolului, din aceleaşi baze, menţionate în aceeaşi ordine, a fost de 4,07; 2,34; 6,01; 3,53 şi 5,5mg/g de excipient .Cea mai mare concentraţie, atît de sulfametoxazol cît şi de trimetoprim s-a obţinut la nivelul conjunctivei prin utilizare de vaselină şi la nivelul corneei şi umorii apoase prin utilizarea de lanolină-vaselină.

ABD EL-GAWAD, A.H., RAMADAN, E.M., SELEMAN, U.A., Pharm. Ind., **54**, nr.11, 1992, p.977.

M.M.

Efectul alcătuirii formulei de fabricaţie asupra caracteristicilor de eliberare a nitrofurantoinului din comprimate preparate cu semiesterul n-butilic al copolimerului polimetil vinileter/anhidrida maleică sau cu policarbofil. In acest scop s-au preparat, prin comprimare directă, comprimate de nitrofurantoin în care raporturile substanţă medicamentoasă polimer au fost de 1:3, 1:5 şi 1:10. De asemenea s-au mai preparat: comprimate de nitrofurantoin dublu strat, conţinînd într-un strat polivinil pirolidonă şi în alt strat fie semiesterul n-butilic al copolimerului polimetil vinileter/anhidridă maleică BHE (Gantrez), fie policarbofil şi comprimate cuprinzînd particule medicamentoase acoperite cu sistemul n-butilic al copolimerului polimetil vinileter/anhidridă maleică în raport de 1 parte din respectivul medicament 5 părţi polimer. Viteza de eliberare a nitrofurantoinului din comprimatele astfel preparate s-a examinat utilizînd iniţial acid clorhidric 0,1N timp de 2 ore şi ulterior tampon fosfat şi s-a comparat cu viteza de eliberare constatată în cazul comprimatelor obţinute prin metoda convenţională. S-a constatat că, în general, viteza de eliberare a nitrofurantoinului a fost mai rapidă în mediu acid şi a descrescut pe măsura creşterii conţinutului în polimer; a fost relativ rapidă în cazul matricelor constînd din substanţa medicamentoasă şi BHE (Gantrez) în raport de 1:3 şi 1:5; a fost destul de înceată în cazul matricelor constînd din substanţă

medicamentoasă şi policarbofil, în proporţie de 1:5 şi 1:10. De asemenea s-a constatat o eliberare înceată a substanţei medicamentoase şi în cazul comprimatelor obţinute din particule ale acesteia acoperite cu BHE (Gantrez). Pe de altă parte, eliberarea din matrice constînd din substanţă medicamentoasă-policarbofil, în proporţie de 1:10 şi respectiv 1:5, în special în cazul comprimatelor dublu strat, s-a considerat potrivită pentru testarea in vivo. Datele experimentale au fost ajustate cu o relaţie de difuziune în raport cu $T^{1/2}$(unde T=timpul) şi cu o ecuaţie de ordinul 1. Procesul de eliberare din matricile simple a dus la un profil bifazic pentru $T^{1/2}$. Cazul comprimatelor dublu strat preparate fie cu BHE , fie cu policarbofil , se descrie atît cu modelul bazat pe relaţia de difuziune, cît şi cu modelul bazat pe o ecuaţie de gradul I, pe cînd comprimatele făcute din particule medicamentoase acoperite cu BHE s-au conformat numai ultimei ecuaţii.

EL KHODAIRY, K, ş.a.; Pharm. Ind, **54**, 1992, nr.10, p.890.

M.M.

Sinteza şi investigarea de poliuretani cu segmente de galactomanani ca materiale auxiliare pentru eliberarea medicamentelor peptidice din formele farmaceutice finite. Avînd în vedere că eficienţa medicamentelor peptidice, administrate oral, depinde de biodisponibilizarea acestora la nivelul colonului şi acest mod de eliberare nu s-a realizat încă datorită faptului că nu există, la ora actuală, excipienţi potriviţi, s-a încercat găsirea unor astfel de excipienţi.

Astfel s-au sintetizat o serie de polimeri conţinînd segmente de galactomanani şi s-au investigat: solubilitatea în solvenţi organici; absorbţia în apă; proprietăţile formatoare de film; proprietăţile mecanice şi degradarea enzimatică a poliuretanilor sintetizaţi. S-a constatat că poliuretanii cu segmente de galactomanani, etilaţi sau acetilaţi, sînt solubili în hidrocarburi clorurate, posedă bune proprietăţi formatoare de film şi absorb apa numai în cantitate mică. In schimb, filmele produse din poliuretani cu segmente de galactomanani nederivaţi nu sînt solubile în solvenţii de uz farmaceutic şi absorb apa în cantitate mai mare. Determinîndu-se proprietăţile mecanice ale filmelor obţinute, cu ajutorul analizei mecanice dinamice, s-a constatat că poliuretanii formatori de film posedă proprietăţi viscoelastice. Testîndu-se degradarea enzimatică, în primul rînd cu hemiceluloză şi ulterior prin testul microflorei colonice, s-a observat că ratele de degradare, cele mai mari, la locurile de biodegradare, le prezintă poliuretanii cu segmente de galactomanani nederivate.

In cazul respectivului test, timp de 2 h, s-a observat o modificare însemnată a proprietăţilor mecanice ale acestor polimeri. Filmele îşi pierd elasticitatea, devenind moi şi uşor deformabile. In contrast, în cazul tuturor poliuretanilor sintetizaţi, conţinînd segmente de galactomanani, etilate sau acetilate, trataţi, timp de 8 h, cu hemiceluloză, nu s-a constatat nici o reducere a greutăţii moleculare, nici o modificare a proprietăţilor mecanice.

VON SARLIKIOTIS, A.W şi BAUER, K.H., Pharm. Ind., **54** nr.10, 1992, p.873.

M.M.

Optimizarea procesului de sterilizare cu căldură umedă In vederea optimizării procesului de sterilizare cu căldură umedă, s-a studiat efectul temperaturii de sterilizare şi eficacitatea acesteia (Fn) asupra numărului de particule eliberate din diferite tipuri de dopuri de cauciuc. In acest scop s-au preparat probe de dopuri, care s-au imersat în soluţie de clorură de sodiu, în flacoane conice. Acestea au fost supuse procesului de sterilizare cu căldură umedă, într-o autoclavă pilot, GEV 612 AR-2, utilizînd diferite combinaţii de temperatură/timp pentru a obţine valorile Fn la 10, 15, 20 şi 25 min. După sterilizare, numărul de particule eliberate din diferite dopuri, (ca şi mărimea acestora) s-a determinat cu ajutorul unui dispozitiv Coulter Counter TA II şi s-a constatat că acesta a fost aproximativ acelaşi, dar numărul de particule mai mari a fost mai mare în cazul probei de dopuri B. De asemenea, numărul de particule eliberate a crescut în mod însemnat, în timpul sterilizării, în cazul tuturor dopurilor sterilizate. Diferenţa dintre dopurile A şi C nu a fost evidentă deşi numărul cel mai mic de particule a fost obţinut aproape întotdeauna de la dopurile C. Numărul total de particule eliberate din diferite dopuri a scăzut în ordinea 3 A.C. Cele mai mici numere de particule s-au obţinut de la dopurile clorbutil ne-siliconizate. In cazul a două probe de dopuri, brombutil siliconizate, numărul de particule eliberate a fost, în mod însemnat, mai mare. Diferenţa între numerele de particule eliberate, de la cele două probe de dopuri siliconizate, a fost mare. Rezultatele studiului au pus în evidenţă faptul că este posibil să se minimalizeze contaminarea preparatelor farmaceutice sterile, de la dopurile de cauciuc, chiar la aceeaşi valoare Fn, prin aplicarea unor temperaturi de sterilizare mai ridicate, ceea ce va determina reducerea timpilor de sterilizare şi deci scăderea costurilor de producţie.

MANNERMAA, JG., YIRUUSI, J, MUTTONEN, E.; Pharm. Ind., **54**, nr.9, 1992, p.810.

M.M,

PETROCHIMIE

Arco: un nou procedeu pentru propilenă. Sub efectul unei creşteri puternice a debuşeurilor de oxid de propilenă şi îndeosebi de propilenă, cererea pe plan mondial de propilenă va trebui să crească cu un ritm de 5,5% pe an cel puţin pînă în 1995. Propilena se obţine alături de etilenă în procesul de cracare în fază de vapori. Trebuie dezvoltate şi alte surse de propilenă. In această optică, s-a situat şi noul procedeu Superflex dezvoltat de Arco, ce permite transformarea în olefine a resurselor hidrocarbonate de importanţă redusă precum produsele de rafinare de la extracţia fracţiunilor BTX, produsele de rafinare secundare de la recuperarea C_4, benzinele de la piroliză, nafta provenită de la cocsificare şi de la procedeul de reducere a viscozităţii, benzinele uşoare obţinute prin FCC. Aceasta se realizează cu randamente în propilenă şi în ofeline C_4 mult superioare faţă de cele obţinute prin cracare în fază de vapori.

Catalizatorii utilizaţi în acest procedeu sînt zeoliţii de tip ZSN-5, temperaturile de reacţie situîndu-se între 500°C şi 700°C şi presiunile parţiale ale hidrocarburilor trebuind să fie cît mai mici posibile (1 pînă la 30 psia). In cazul procedeului Superflex, se folosesc de preferinţă reactoare în strat fluidizat (sau în strat fix pentru anumite şarje) cu durate de staţionare foarte mici şi cu conversii mici, favorabile producerii propilenei. Conform studiului efectuat de Chem Systems ,care a evaluat partea economică a procedeului Superflex pentru producerea de propilenă, această tehnică va fi mai puţin exigentă în ceea ce priveşte investiţia şi mai selectivă pentru propilenă şi butene decît cracarea în faza de vapori clasică.

*** Informations Chemie, nr.342, octombrie 1992, p.85.

D.B.

Studiu cu privire la formarea cocsului în cracarea catalitică a reziduului (asfaltene şi maltene). Experienţele s-au realizat într-un reactor în strat fix şi s-au folosit drept catalizatori SiO_2 amorf/Al_2O_3, zeolit pur şi catalizatori comerciali obişnuiţi.

Rezultatele obişnuite sugerează că, cracarea termică a reziduurilor este atît de rapidă încît catalizatorul (matrice sau zeolit) nu va avea acţiune în primele etape ale cracării catalitice. Se observă că reziduul nu este complet vaporizat în condiţiile obişnuite ale cracării catalitice. Se ştie că asfaltenele sînt speciile cele mai reactive din punct de vedere termic din reziduu. Mulţi cercetători consideră că termoliza asfaltenelor este un proces ce se desfăşoară în două etape: prima etapă implică eliminarea catenelor laterale labile din punct de vedere termic, iar a doua etapă, implică distrugerea mai severă a structurii asfaltenelor (spre exemplu, scindarea legăturilor ce implică sulf şi metale, dehidrogenarea).O primă sursă de cocs pare să se asocieze cu fenomenul de solubilitate similar cu cel discutat de Savage, ş.a. (1985). Odată cu ruperea catenelor laterale ale asfaltenelor, se formează asfaltene cu solubilitate mult mai mică. Apoi, ele se combină şi se formează cocsul. Acest efect este la origine fizic. Pe de altă parte, cocsul se poate forma, de asemenea, prin descompunerea chimică a asfaltenelor. S-a observat că termoliza asfaltenelor şi/sau maltenelor poate conduce la asfaltene care la rîndul lor pot forma cocs. Al doilea tip de cocs care se poate forma este asociat cu maltenele din sistem, acestea rezultînd în urma reacţiilor de termoliză. Aceste substanţe fiind puternic aromatice sau bazice, au tendinţa de a se adsorbi chiar pe suprafeţe slab acide (spre exemplu, în volumul de Al_2O_3).Odată adsorbite, nu se desorb uşor. Fiecare moleculă adsorbită pe suprafaţă poate conduce la reticulare şi eventual la formarea cocsului. Astfel, formarea cocsului "adsorbit" are o componentă catalitică în prezenţa suprafeţei acide care măreşte formarea sa datorită adsorbţiei preferenţiale. In această etapă, conversia iniţială la 1050°F se va face în cazul moleculelor suficient de mici pentru cracarea în prezenţa matricelor, dar nu şi pentru cracarea în prezenţa zeoliţilor. Aceasta va determina formarea cocsului catalitic. Se observă că în cazul cracării în vid a păcurii, extinderea cracării în prezenţa matricelor este nesemnificativă faţă de cracarea în prezenţa zeoliţilor.

TEH C. HO. Ind. Eng. Chem. Res., **31**, nr.10, 1992, p.2281.

D.B.

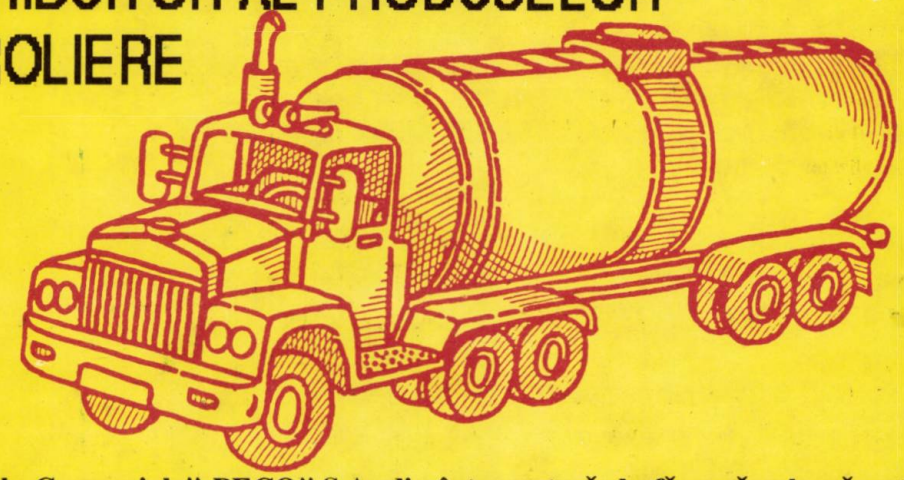
REVISTA DE CHIMIE

Redacţia: CHIMINFORM DATA S.A., Bucureşti, Calea Plevnei 139, sector VI, 77131, C.P. 12-202,
telefon 637 25 93 sau 637 65 00 int 21,
cont virament 301.45.07.01, cont valută 472101600680, B.C. Română, filiala sector VI
cod fiscal 434344
Grafica: C. Gherase; corectura: Amelia Constantinescu
Tehnoredactare computerizată : CHIMINFORM DATA S.A.

Abonamente şi comenzi din ţară şi străinătate se primesc pe adresa redacţiei

PECO S.A.

DISTRIBUITOR AL PRODUSELOR PETROLIERE



Societăţile Comerciale" PECO" S.A. din întraga ţară desfăşoară o largă activitate de comercializare a PRODUSELOR PETROLIERE la INTERN prin depozite, prin tranzit şi staţii "PECO".

Societăţile Comerciale "PECO" S.A. oferă spre comercializare prin reţeaua proprie mărfuri şi produse de fabricaţie românească, din import sau preluate în consignaţie.

Societatea Comercială "TRANSPECO" S.A. oferă servicii de transport a produselor petroliere prin mijloace auto.

Societăţile Comerciale "PECO" S.A. efectuează diferite activităţi de servicii.

Societăţile Comerciale "PECO" S.A. sînt singurele societăţi autorizate să distribuie butelii (ambalaj) pentru aragaz.

Societăţile Comerciale "PECO" S.A. prin secţia proprie de Cercetare şi Proiectare precum şi prin Centrul de Calcul execută studii şi proiecte în domeniile:

- depozite şi staţii pentru distribuţia produselor petroliere;
- gospodării de carburanţi şi lubrefianţi;
- construcţii şi amenajări spaţii comerciale, camping, parcări;
- STE -uri pentru locaţii de gestiune;
- studii pentru vînzări de active;
- consultanţă şi asistenţă tehnică de specialitate.

Telefon : 613 38 10
Telex : 10739 A
Fax : 613 59 15
613 31 12
615 23 65

BUCURESTI
Sintofarm® S.A.

SINTOFARM S.A. is one of the most important enterprises in the field of fine and medium organic synthesis in Romania.

SINTOFARM S.A. is specialized in the synthesis of :

- Chemical Pharmaceutical Products-active matter and conditioned medicinal drugs.

- Organic Dyes-Direct Dyes, Acid Fast Dyes, Sulphur Dyes, Fat Soluble Dyes, Romexal® Dyes for Eloxated Aluminium.

- Optical Bleaching Agents for the textile, paper and detergent industries.
- Epoxy Resins-under trade name Dinox. ®
- Special Electroplating chemicals.

-Products for low temperature application insulation;
-Adhesives for plastics and glassware;

- Light Duty Liquid Concentrated Detergents for carpets and upholstery for cleaning and disinfection of hard surfaces.
- Auxiliaries for leather and textile industry.

Our Society wants to become a good partner, open to all kind of co-operation.

SINTOFARM S.A. is receptive to the requests and Suggestions of our partners.

SINTOFARM S.A.

Tel : 635.05.40 / 635.02.40

Str. Ziduri Intre Vii, nr. 22

Fax : 635.17.15

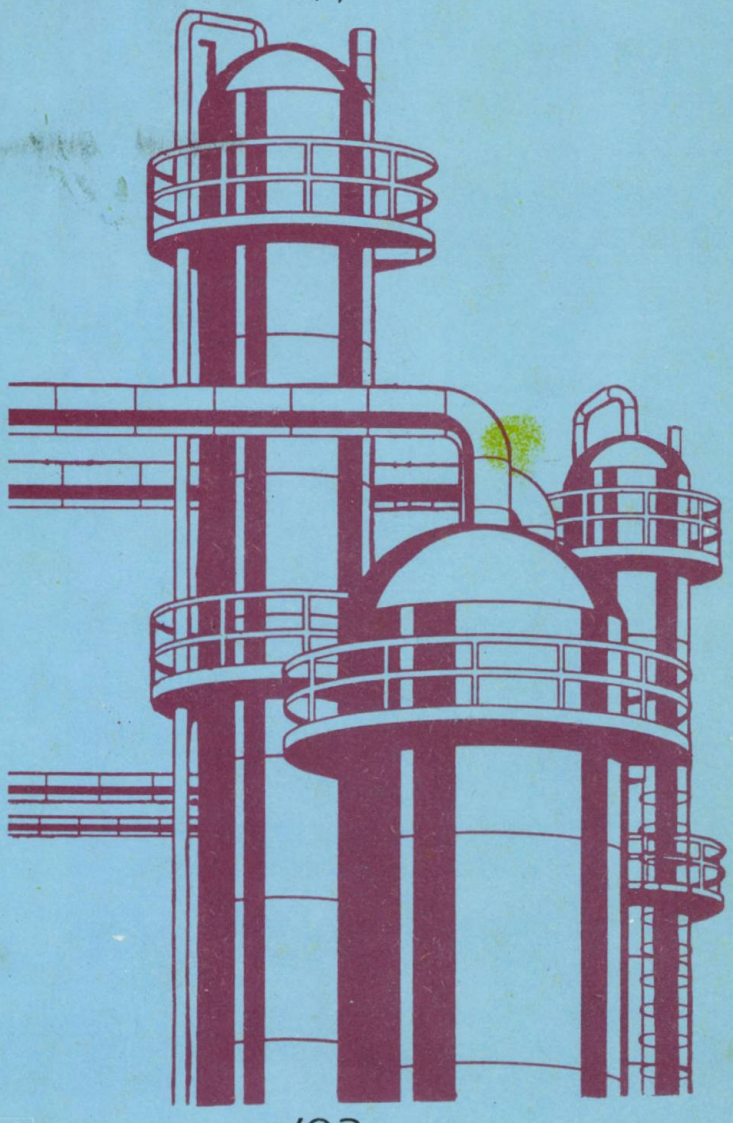
72293 BUCURESTI, 2

Tlx : 011580

E 1446

CHIMINFORM BUCUREŞTI

martie 1993, vol 44
Chem. Abs.
RCBUAU 44(3) - 1993



CHIMIE
PETROCHIMIE
INGINERIE CHIMICA
BIOTEHNOLOGIE
UTILAJ CHIMIC
MARKETING - MANAGEMENT
RECENZII

'93
3

REVISTA DE CHIMIE

FONDATĂ ÎN ANUL 1949

PRODUCE ȘI LIVREAZĂ

BUMBAC

LINA

PALA

FIBRE POLIESTER TIP
- BUMBAC
- LÎNA
- PALA
DE DIFERITE FINEȚE
ȘI LUNGIMI DE TĂIERE.

SORTIMENTE SPECIALE

S.C. CORAPET S.A.

Str. Traian nr. 57
0875 - Corabia, jud. Olt
Telefon : 094 / 56.10.88

MINISTERUL INDUSTRIEI
Departamentul Industriei Chimice şi Petrochimice

MINISTERUL CERCETĂRII ŞI TEHNOLOGIEI

REVISTA DE CHIMIE

Bucureşti ♦ România

martie 1993
vol. 44, pag. 197-300
Chem. Abs.:
RCBUAU 44(3)197-300(1993)

COLEGIUL DE REDACŢIE

PETRU FILIP (preşedinte); MIRCEA TURTUREANU (vicepreşedinte)

ALEXANDRU T. BALABAN, FLORIN BADEA, EMIL G. BAIULESCU, GHEORGHE BRANIŞTE, VALENTIN DUMITRU, MIRCEA GHEORGHIU, IONEL HAIDUC, VALERIU V. JINESCU, DUMITRU MARGHITA, ADRIAN MĂGUREANU, MIHAI MĂRCEAN, MIHAI MOŢOIU, MIHAI PARASCHIV, OLIVIU POPA, IOAN PREJMEREANU, RODICA VÎLCU, RADU VLĂDEA, ION ZGÎIA, PAUL GH. ZUGRĂVESCU

NELIA MIHĂILĂ (redactor şef); DOINA BARBOS (redactor de rubrică)

3

V. RADCENCO 201-221 **Reconsiderarea metodei de analiză exergetică pe baza termodinamicii în timp finit şi a conceptului "Expower" I. Cazul interacţiunilor termomecanice liniare optimizate.**

E. AVRAM, C. LUCA şi A.CARPOV 222-235 **Reactivi macromoleculari utilizaţi în sinteze organice**

D. JIANU, I. BUCUR, I. SIMINICEANU, E, POPA, I.MOLDOVEANU, N.GEORGESCU şi L.BEJAN 236-239 **Utilizarea gazelor naturale cu conţinut de hidrocarburi superioare la obţinerea gazului de sinteză**

G. SEMENESCU şi M. GAVRILĂ 240-246 **Fenomenul de pasivare a metalelor în viziunea unui model tip "strat de tranziţie"**

G. BOURCEANU, V. MELNIG şi M.BOURCEANU 247-253 **Aspecte ale echilibrului chimic .I**

I. LINGVAY, R. GALASIU şi I. GALASIU 254-255 **Senzor de umiditate rezistiv pe bază de ceramică cu SnO_2**

A. PAVEL 256-274 **Avarierea prin relaxare mecanică şi colaps transversal a unui reactor chimic de sulfonare**

Biotehnologie 275 • Conjunctură economică 287 • Cronică 221 • Documentare 293 • Informaţii tehnico-ştiintifice 290 • Marketing-Management 281 • Recenzii 235,300

INFORMÁCIÓS KÖNYVTÁR 1883 ORSZÁGOS MŰSZAKI

CONTENTS

V. RADCENCO

Reconsideration of the Exergetical Method Analysis Based on the Thermodynamics in Finite Time and on the "Expower" Concept.I. Optimized Lineary Thermomechanical Interactions. 201

R. AVRAM, C. LUCA, A. CARPOV

Macromolecular Reagents Used in Organic Sintheses. 222

D. JIANU, I. BUCUR, I. SIMINICEANU, E. POPA, I. MOLDOVEANU, N. GEORGESCU, L. BEJAN

Utilization of Natural Gas Containing Higher Hydro Carbons in the Sintheses Gas Production 236

G. SEMENESCU, M.GAVRILĂ

Metals Passivation Phenomenon Studied on a Transition Layer-Type Model 240

BOURCEANU, V. MELING, M. BOURCEANU

Some Chemical Equilibrium Aspects.I. 247

I. LINGVAY, R. GALASIU, I. GALASIU

Resistive Humidity Sensor Based on Ceramics with SnO_2 254

A. PAVEL

Chemical Sulphonation Reactor Failure by Mechanical Relaxation and Transversal Collapse 256

The persons interested in getting in touch with the authors are invited to address to :
Revista de Chimie, R-77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr.139, C.P. 12-202, România

SOMMAIRE

V. RADCENCO

Reconsidération de la méhode d' analyse exergétique à base de la thermodynamique en temps achevé et du concept „Expower".I. Cas des interactions thermo, mécaniques linéaires optimisées 201

E. AVRAM, C. LUCA, A. CARPOV

Réactifs macromoleculaires utilisés en synthèses organiques 222

D. JIANU, I. BUCUR, I. SIMINICEANU, E. PAPA, I. MOLDOVEANU, N. GEORGESCU, L. BEJAN

Utilisation des gaz naturels à contenu d'hydrocarbures supérieures à l'obtention du gaz de synthèse 236

G. SEMENESCU, M.GAVRILĂ

Phénomène de passivation des métaux dans la vision d'un modéle type "couche de transition" 240

G.BOURCEANU, V. MELNIG, M. BOURCEANU

Aspects de l'équilibre chimique.I 247

I. LINGVAY, R. GALASIU, I. GALASIU

Sensor d'humidité résistif à base de céramique à Sn O_2 254

A. PAVEL

Avarie par relaxation mécanique et collapsus transversal d'un réacteur chimique de sulfonations. 256

Les personnes désirantes se mettre en contact avec les auteurs sont invitées à s'addresser à:
Revista de Chimie, R-77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr.139, C.P. 12-202, România

INHALT

V. RADCENCO

Wiederbewertung der Methode der exergetischen Analyse auf Grund der Dynamik in einer finiten Zeitspanne und der Konzeptes "Expower".I. Der Fall der dynamischen thermomechanischen, liniaren, optimierten Wechselwirkung 201

E. AVRAM, C. LUCA, A. CARPOV

Moleramolekuläre Reageus welche in organischen Synthesen angewandt werden 222

D. JIANU, I. BUCUR, I. SIMINICEANU, E. POPA, I. MOLDOVEANU, N. GEORGESCU, L. BEJAN

Anwendung der Naturgase welche hohe Kohlenwasserstoffe enthalten zur Erhaltung von Synthese gas 236

G. SEMENESCU, M.GAVRILĂ

Passiverungsvorgang der Metalle ausgehend von einem Modell der Art " Übergangsschicht" 240

G. BOURCEANU, V. MELNIG, M. BOURCEANU

Aspekte des chemischen Gleichgewichts I. 247

P. LINGVAY, R. GALASIU, P. GALASIU

Widenstandsfähilger Feuchtigkeitssensor auf Grund von Keramik und Sn O_2 254

A. PAVEL

Betriebsstörung eines chemischen Sulfonierungsreaktors durch mechanische Relaxation und Transversalkollaps 256

Zwecks Kontaktaufnahme mit den Verfassern , wenden Sie sich bitte an :
Revista de Chimie, R-77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr.139, C.P. 12-202, România

СОДЕРЖАНИЕ

В. РАДЧЕНКО
Пересмотр ксергетического метода анализа на основе термодинамики в конечных временах и понятия " кспауер" .Случай оптимизированных термомеханических линейных взаимодействий 201

Е.АВРАМ, К.ЛУКА, А.КАРПУ
Использование макромолекуляриых реактивов в органических синтезах 222

Д.ЖИАНУ,И.БУКУР, И.СИМИНИЧЯНУ, Е.ПОПА, И.МОЛДОВЯНУ, Н.ДЖЕОРДЖЕСКУ, Л.БЕЖАН
Употребление природных газов с составом высших углеводородов при получении технологического газа 236

Г.СЕМЕНЕСКУ, М. ГАВРИЛА
Явление пассивации металлов с точки зрения моделя типа "Переходного слоя" 240

Г.БОУРЧЯНУ, В.МЕЛНИГ, М.БОУРЧЯНУ
Вид химического равновесия.I. 247

И.ЛИНГУАЙ, Р.ГАЛАСИУ, И.ГАЛАСИУ
Резистивный сензор влажности на основе керамики с $Su O_2$ 254

А.ПАВЕЛ
Авария через механическую релаксацию и поперечный колапс химического реактора сульфонирования 256

Желающие вступить в переписку с авторами могут обращаться по следующему адресу : Revista de Chimie, R-77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12-202, România

VSEVOLOD RADCENCO

Reconsiderarea metodei de analiză exergetică pe baza termodinamicii în timp finit şi a conceptului "expower"

I. Cazul interacţiunilor termomecanice liniare optimizate

C.Z. : 541.1

This paper is based on the fact that inside the structure of a thermal agent exergy an isothermal heat exchange with the environment takes place at infinitesimal differences of temperature. As a result of this, although the mechanical work made by the agent in an endo-and-exoreversible evolution from the given state up to thermodynamic equilibrium with the environment becomes a maximum, the power developed by a mass flow rate of 1 kg/s is canceled, because the heat exchange surface and the contact time, respectively, are infinite. In this paper we established the expression of a maximum specific power called "expower"; this was made by optimizing the finite difference of temperature between the agent and the environment with wich the agent changes heat in finite time.

Necesitatea reconsiderării metodei exergetice de analiză termodinamică

După cum este cunoscut, creşterea consumului de energie odată cu dezvoltarea economiei mondiale a impus perfecţionarea metodelor de analiză termodinamică a proceselor de funcţionare a instalaţiilor energetice în scopul creşterii randamentului de transformare a căldurii în lucru mecanic. În acest context entropia, ca mărime de apreciere a gradului de ireversibilitate a proceselor energetice, a revenit în actualitate pe baza conceptului de energie utilizabilă introdus de Gouy [1] şi revitalizat sub forma noţiunii de exergie propuse de către Rant [2].

Întîmpinat, iniţial, cu rezerve de către specialişti, treptat, conceptul de exergie a pătruns în cele mai diferite domenii teoretice şi aplicative ale termodinamicii şi, implicit, energeticii, astfel că, la ora actuală, se poate aprecia că metoda exergetică de analiză termodinamică prezintă avantaje importante în raport cu metoda entropică de studiu deşi, cele două metode prezintă multe elemente comune.

Avantajul introducerii conceptului de exergie constă în aceea că aceasta oferă specialiştilor un instrument eficient de apreciere a gradului de perfecţiune termodinamică din punctul de vedere al ireversibilităţii proceselor, care se desfăşoară în cele mai diferite sisteme, în rîndul cărora cele energetice se detaşează în prim plan. Într-adevăr, randamentul exergetic exprimă apropierea între procesul real, ireversibil, şi cel ideal reversibil. În aceste condiţii s-a ajuns la o nouă formulare a celui de al doilea principiu al

Prof.dr.ing.VSEVOLOD RADCENCO, Institutul Politehnic - Bucureşti, Facultatea de Mecanică.

termodinamicii, care constă în aceea că energia unui sistem izolat rămîne constantă, dacă procesele din sistem se desfăşoară reversibil şi scade, dacă măcar unul dintre procese este ireversibil.

Deoarece, în general, sistemele se află în interacţiune cu mediul exterior în condiţiile existenţei unor gradienţi de temperatură, presiune, concentraţie etc s-a ajuns la necesitatea de a separa ireversibilitatea internă de cea externă. În această situaţie sistemul trebuie analizat în corelaţie cu mediul exterior din toate punctele de vedere. Întrucît desfăşurarea reală, ireversibilă, a proceselor presupune existenţa ireversibilităţii interne şi externe rezultă că în aceste condiţii entropia sistemului generalizat, format din sistemul considerat şi mediul exterior, creşte. Aceasta înseamnă că funcţionarea în condiţii de ireversibilitate a sistemului duce la o generare de entropie cu consecinţe importante, cîteodată imprevizibile, pe intervale de timp mai largi, de natură energetică, economică şi ecologică.

Revenirea pe un plan superior a entropiei în actualitatea energetică concretizată pe plan tehnic prin noţiunea de exergie a reprezentat o necesitate obiectivă impusă de obţinerea unor cantităţi din ce în ce mai mari de energie, în special electrică, în condiţii cît mai economice şi randamente cît mai ridicate. În acest context energetic complex, în care se află astăzi omenirea, corelaţia între entropie şi exergie este evidentă.

Într-adevăr, generarea entropiei datorată ireversibilităţii interne şi externe a proceselor se concretizează prin pierderi de exergie, care determină reducerea capacităţii unui sistem energetic de a produce lucru mecanic. Din acest punct de vedere conceptul de exergie, deşi particular în raport cu energia care, conform definiţiei date de Planck, reprezintă "o mărime care depinde de starea fizică instantanee în care se găseşte sistemul" ceea ce înseamnă că energia reprezintă o funcţie de stare a sistemului, oferă o serie de avantaje atît teoretice cît şi, mai ales, practice.

Din cele arătate rezultă că principiul al doilea al termodinamicii introduce, prin intermediul conceptelor de entropie şi exergie, diferenţierea calitativă a diferitelor forme de energie, în funcţie de gradul de transformabilitate al unei forme oarecare de energie în energie ordonată de tipul celei mecanice şi electrice. Prin definiţie, fracţiunea maximă a unei forme de energie transformabile în energie mecanică-electrică reprezintă exergia energiei considerate, în timp ce anergia este acea parte minimă a unei energii, care nu poate fi transformată în lucru mecanic - energie electrică. În general deci, o energie se compune din exergie şi anergie adică :

$$En = Ex + An$$

Dacă pentru formele ordonate de energie $An = 0$, iar $Ex = En$, în schimb pentru cele neordonate $An > 0$, iar $Ex < En$. Cu cît entropia unei energii este mai mare, adică gradul de dezordine a acesteia este mai accentuat, cu atît exergia energiei este mai redusă şi deci valoarea de întrebuinţare tehnică a energiei este mai mică.

Spre deosebire de energie, care are un caracter conservativ, absolut, exergia este caracterizată printr-o anumită "elasticitate", în sensul că valoarea ei depinde de parametrii energiei considerate, cît şi de parametrii mediului exterior, în particular, ambiant (T_0, p_0). Ca urmare, exergia căldurii creşte odată cu potenţialul acesteia exprimat prin nivelul de temperatură termodinamică medie T_{m_q} precum şi la scăderea lui T_0. De asemenea, exergia unui agent termic (exergia termomecanică) este cu atît mai mare cu cît temperatura şi presiunea agentului au valori mai ridicate. Micşorarea lui T_0, p_0 la creşterea altitudinii, la care se deplasează un sistem aerospaţial, determină, de asemenea, majorarea exergiei termomecanice a agentului.

Cele arătate se concretizează prin aceea că o căldură schimbată de un agent termic la temperaturi termodinamice medii $T_{m_q} > T_0$ prezintă componentele :

$$Q = Ex_Q + An_Q = Ex_Q + T_0 \cdot \Delta S_Q$$

astfel că :

$$Ex_Q = Q - An_Q = Q - T_0 \cdot \Delta S_Q = Q\left(1 - \frac{T_0}{T_{m_q}}\right)$$

unde : ΔS_Q reprezintă variaţia entropiei agentului în procesul reversibil de interacţiune termică cu sursa de căldură care presupune diferenţe infinit mici dT de temperatură.

La evoluţia unui agent termic într-un cîmp neuniform de presiune exergia agentului în curgere continuă şi regim permanent prezintă un interes tehnic deosebit fiind precizată de relaţia:

$$ex_L = h - h_0 - T_0 (s - s_0) = (h-h_0)(1 - \frac{T_0}{T_m})$$

unde $T_m = (h-h_0) / (s-s_0)$ reprezintă temperatura termodinamică medie (convenţională) a evoluţiei reversibile a agentului din starea dată pînă la echilibrul termomecanic cu mediul ambiant compusă, uzual, dintr-o destindere izentropică şi o comprimare izotermică la T_0, ceea ce presupune din nou o interacţiune termică de data aceasta cu mediul ambiant la diferenţe infinit mici dT de temperatură. Se observă că întrucît $T_m > 0$ rezultă că ex_L are semnificaţie fizică şi tehnică numai atunci cînd $h > h_0$, $s > s_0$ sau $h < h_0$, $s < s_0$. De asemenea se constată, ca şi în cazul căldurii, că entalpia, ca formă neordonată de acumulare a energiei, are structura

$$h = ex_L + [h_0 + T_0 (s - s_0)] = ex_L + an_L$$

unde an_L reprezintă anergia entalpiei.

Din prezentarea succintă a noţiunii de exergie rezultă că la definirea acesteia s-a apelat la procese total reversibile de transfer de căldură cu o sursă oarecare (cazul exergiei căldurii), respectiv, cu mediul ambiant (cazul exergiei entalpiei) ceea ce presupune diferenţe infinit mici dT de temperatură, adică suprafeţe de schimb de căldură infinit mari ($A \to \infty$), implicit timpi de contact infinit mari ($\tau \to \infty$). Ca urmare, deşi lucrul mecanic, care poate fi extras dintr-o căldură Q disponibilă la un nivel T_{m_q} corelat cu T_0, este cel maxim posibil (exergia căldurii) caracteristic ciclului Carnot direct $L_{max_C} = Ex_Q$ considerat reversibil atît pe plan intern (endoreversibil), cît şi extern (exoreversibil), puterea maximă dezvoltată P este nulă întrucît $\tau \to \infty$. Observaţia este valabilă şi în cazul exergiei entalpiei, care include în structura sa o evoluţie izotermică în care agentul schimbă căldură la dT cu mediul ambiant. Deci şi în acest caz, deşi lucrul mecanic efectuat de agent este maxim posibil, puterea dezvoltată este nulă întrucît suprafaţa de schimb de căldură A cu acest mediu este infinită, iar timpul necesar $\tau \to \infty$.

Acest "călcîi al lui Ahile", care caracterizează metoda exergetică de analiză termodinamică, îşi are originea în ideea, că sistemele pot interacţiona cu exteriorul în condiţii de reversibilitate totală, ceea ce înseamnă de fapt "blocaj termodinamic". Este evident deci că "deblocarea" nu se poate realiza decît acceptînd diferenţe finite de temperatură ΔT în procesele de transfer de căldură în raport cu o sursă de căldură, în particular, mediul ambiant. Această interacţiune termică la ΔT conduce, conform ecuaţiei fundamentale a transferului fluxului de căldură $\dot{Q} = k \cdot A \cdot \Delta T$, la o suprafaţă finită A pentru un coeficient global k de transfer de căldură, adică timp finit τ de contact între agent şi sursă.

Se impune logic deci reconsiderarea conceptului de exergie pe baza termodinamicii în timp finit, prin introducerea unei noţiuni noi, care să exprime puterea maximă, care ar putea fi obţinută la evoluţia unui sistem termoenergetic în condiţiile unor diferenţe optimizate de temperatură în procesele de transfer de căldură cu sursele considerate. O asemenea mărime ar putea fi denumită [12] "EXPOWER" şi ar permite fundamentarea teoretică mai riguroasă a comportării sistemelor termoenergetice în corelaţie cu principiul generării optime a entropiei în procesele de interacţiune cu sursele de căldură, principiu care poate juca un rol esenţial atît pe plan ecologic cît şi în abordarea studiului sistemelor bioenergetice aflate în interacţiune cu mediul ambiant.

Reconsiderarea exergiei fluxului de substanţă

O asemenea reconsiderare [12] trebuie abordată prin generalizarea metodei de stabilire a expresiei puterii dezvoltate de un debit $\dot{m}$ [kg/s] de agent termic, care evoluează în curgere continuă şi regim permanent dintr-o stare $1(T_1, p_1, s_1)$ pînă în starea $2(T_2 < T_1, p_2 \gtrless p_1, s_2 < s_1)$ la nivelul căreia se dispune de o sursă de

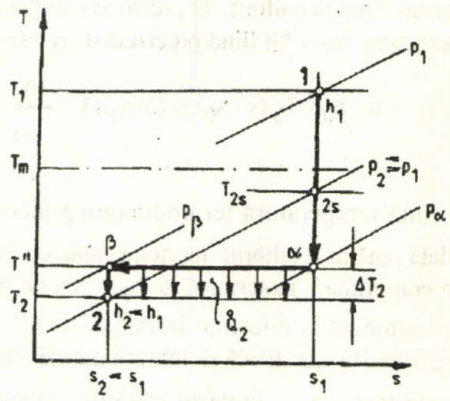


Fig. 1

căldură caracterizată prin nivelul de temperatură T_2. Această evoluţie este reprezentată în diagrama *T-s* arătată în figura 1; etapele acestei evoluţii sînt următoarele :

- destinderea izentropică 1- α de la T_1, p_1 pînă la p_α, $T' = T_2 + \Delta T_2$;
- comprimarea izotermică α - β la T' de la p_α la p_β însoţită de evacuarea fluxului de căldură Q_2 către sursa rece de temperatură T_2 etapă în care entropia specifică scade de la s_1 la s_2 ;
- destinderea izentropică β - 2 de la T', p_β pînă la T_2, p_2.

Se determină puterea schimbată de debitul $\dot{m}$ în evoluţia definită anterior :

$$P_{1\text{-}2} = P_{1\text{-}\alpha} + P_{\alpha\text{-}\beta} + P_{\beta\text{-}2} = m(h_1 - h_\alpha) + [Q_2 - m(h_\beta - h_\alpha)] + \dot{m}(h_\beta - h_2) = \dot{m}(h_1 - h_2) + \dot{Q}_2$$

unde

$$\dot{Q}_2 = -\dot{m}T'(s_1 - s_2) = -k_2 A_2 \Delta T_2$$

în care $\Delta T_2 = T' - T_2$ reprezintă diferenţa finită de temperatură necesară transferului fluxului de căldură $\dot{Q}_2$ prin aria suprafeţei A_2 cu coeficientul global k_2.

Debitul $\dot{m}$ de agent este precizat deci de relaţia :

$$\dot{m} = k_2 A_2 \frac{T' - T_2}{T'} \cdot \frac{1}{s_1 - s_2} = A_2 \frac{k_2}{\Delta s} \left(1 - \frac{T_2}{T'} \right)$$

unde $\Delta s = s_1 - s_2 > 0$ reprezintă scăderea entropiei specifice în evoluţia 1-2.

Ca urmare, puterea schimbată de agent devine :

$$P_{1\text{-}2} = k_2 A_2 \frac{h_1 - h_2}{s_1 - s_2} \left(1 - \frac{T_2}{T'} \right) - k_2 A_2 (T' - T_2)$$

Se notează prin [4]

$$T_m = \frac{h_1 - h_2}{s_1 - s_2} > 0$$

temperatura termodinamică medie (convenţională) a evoluţiei 1-2 şi se raportează expresia lui $P_{1\text{-}2}$ la $k_2 A_2 T_2$ astfel că :

$$\bar{P}_{1\text{-}2} = \frac{P_{1\text{-}2}}{k_2 A_2 T_2} = \frac{T_m}{T_2} \left(1 - \frac{T_2}{T'} \right) - \left(\frac{T'}{T_2} - 1 \right) = f\left(\frac{T'}{T_2} \right)$$

în care variabila optimizabilă este T'', implicit, ΔT_2.

Notînd cu $x = \frac{T''}{T_2} > 1$ se ajunge la funcţia de putere adimensionalizată sub forma :

$$\bar{P}_{1\text{-}2} = \left(1 - \frac{1}{x} \right) \frac{T_m}{T_2} \cdot (x - 1) = (x\text{-}1) \left(\frac{T_m}{T_2} \cdot \frac{1}{x} - 1 \right) = \bar{P}(x)$$

care se anulează pentru $x = 1 (\Delta T_2 = 0)$ şi $x = T_m/T_2$ $(\Delta T_2 = T_m - T_2)$, ceea ce înseamnă că pentru o anumită valoare optimă x_{opt} puterea dezvoltată de agent în evoluţia 1-2 devine maximă. Se anulează derivata

$$\frac{d\bar{P}_{1\text{-}2}}{dx} = \frac{1}{x^2} \cdot \frac{T_m}{T_2} - 1 = 0 ; \qquad \frac{d^2\bar{P}_{1\text{-}2}}{dx^2} = -\frac{2}{x^3} \cdot \frac{T_m}{T_2} < 0$$

astfel că :

$$x_{opt} = \frac{T''_{opt}}{T_2} = \sqrt{\frac{T_m}{T_2}} \qquad T''_{opt} = \sqrt{T_2 T_m}$$

şi deci :

$$\frac{\Delta T_2^{opt}}{T_2} = \sqrt{\frac{T_m}{T_2} - 1}$$

Întrucît $\Delta T_2^{opt} > 0$ se impune cu necesitate ca $T_m > T_2$ adică $T_m/T_2 > 1$.

Rezultă imediat :

- puterea maximă adimensională :

$$\bar{P}_{1\text{-}2}^{max} = \left(1 - \sqrt{\frac{T_2}{T_m}} \right) \frac{T_m}{T_2} - \left(\sqrt{\frac{T_m}{T_2}} - 1 \right) = \left(\sqrt{\frac{T_m}{T_2}} - 1 \right)^2 =$$

$$= \frac{T_m}{T_2} \left(1 - \sqrt{\frac{T_2}{T_m}} \right)^2$$

- debitul specific optim de agent termic destins :

$$\left(\frac{\dot{m}}{A_2} \right)_{opt} = \frac{k_2}{\Delta s} \left(1 - \sqrt{\frac{T_2}{T_m}} \right) , \qquad \frac{kg}{m^2 \cdot s}$$

- încărcarea termică specifică optimă a suprafeţei de transfer de căldură către sursa rece :

$$|q_{A_2}^{opt}| = \left(\frac{\dot{Q}_2}{A_2} \right)_{opt} = k_2 T_2 \left(\sqrt{\frac{T_m}{T_2}} - 1 \right) = k2 \sqrt{T_2 T_m} \left(1 - \sqrt{\frac{T_2}{T_m}} \right) , \frac{W}{m^2}$$

- fluxul specific optim de căldură evacuat către sursa rece :

$$|q_2^{opt}| = \frac{\dot{Q}_2}{\dot{m}} = \frac{(\dot{Q}_2/A_2)\,opt}{(\dot{m}/A_2)\,opt} = \sqrt{T_2 T_m (s_1 - s_2)}\,, \quad \frac{W}{kg/s}$$

- fluxul specific optim de entropie preluat de sursa rece :

$$\Delta s_2^{opt} = \left(\frac{S_2}{\dot{m}}\right)_{opt} = \frac{(\dot{S}_2/A_2)_{opt}}{(\dot{m}/A_2)_{opt}} = \frac{1}{T_2} \cdot \frac{(\dot{Q}_2/A_2)_{opt}}{(\dot{m}/A_2)_{opt}} = \sqrt{\frac{T_m}{T_2}}\,(s_1 - s_2)\,, \quad \frac{W}{\frac{kg\ K}{s}}$$

Pe această bază se constată că :
$P_{1-2}^{max} = \dot{m}(h_1 - h_2) - \dot{m}\,T"_{opt}(s_1 - s_2)$ iar puterea specifică maximă dezvoltată de unitatea de debit denumită, în continuare "expower" devine :

$$p_{S_{1-2}}^{max} = ex_{P_{1-2}} = \frac{P_{1-2}^{max}}{\dot{m}} = h_1 - h_2 - T_2(s_1 - s_2)\sqrt{\frac{T_m}{T_2}} = (h_1 - h_2)\left(1 - \sqrt{\frac{T_2}{T_m}}\right)\,, \quad \frac{W}{kg.s}$$

Mai rezultă şi puterea specifică maximă raportată la unitatea de suprafaţă de transfer de căldură :

$$p_{S_{1-2}}^{max} = \frac{P_{1-2}^{max}}{A_2} = k_2 T_2\left(\sqrt{\frac{T_m}{T_2}} - 1\right)^2 = k_2 T_m\left(1 - \sqrt{\left(\frac{T_2}{T_m}\right)^2}\right)\,, \quad \frac{W}{m^2}$$

Dacă se consideră exergia (generalizată) sub formă clasică raportată la un mediu exterior de temperatură T_2 se constată că :

$$ex_{P_{1-2}} = h_1 - h_2 - \sqrt{T_m T_2}(s_1 - s_2) < ex_{L_{1-2}} = h_1 - h_2 - T_2(s_1 - s_2)$$

care evidenţiază o deosebire esenţială între $ex_{P_{1-2}}$ şi $ex_{L_{1-2}}$ întrucît puterea corespunzătoare lui $ex_{L_{1-2}}$ (exergia definită pe bază de lucru mecanic) este nulă ($\tau \to \infty$) în timp ce $ex_{P_{1-2}} < ex_{L_{1-2}}$ ţine seama de ΔT_2^{opt} necesar transferului fluxului de căldură $\dot{Q}_2$ observînd că $\sqrt{T_m T_2} > T_2$ consecinţă a faptului că $T_m > T_2$. La limită, în cazul cînd $T_m = T_2$ se constată că $ex_{P_{1-2}} = ex_{L_{1-2}}$ situaţie în care $\Delta T_2^{opt} = 0$, iar puterea dezvoltată de agent se anulează.

Generarea optimă de entropie cauzată de ireversibilitatea externă a acestui transfer raportată la unitatea de suprafaţă (încărcare entropică) este dată de :

$$\left(\frac{\dot{S}_{\Delta T_2}^{opt}}{A_2}\right)_{opt} = \left(\frac{\dot{Q}_2}{A_2}\right)_{opt}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T'_{opt}}\right) = k_2\left(\sqrt{\frac{T_m}{T_2}} - 1\right)\left(1 - \sqrt{\frac{T_2}{T_m}}\right) =$$

$$= k_2\sqrt{\frac{T_m}{T_2}}\left(1 - \sqrt{\frac{T_2}{T_m}}\right)^2 = k_2\sqrt{\frac{T_2}{T_m}}\,P_{1-2}^{max}\,, \quad \frac{W}{m^2.K}$$

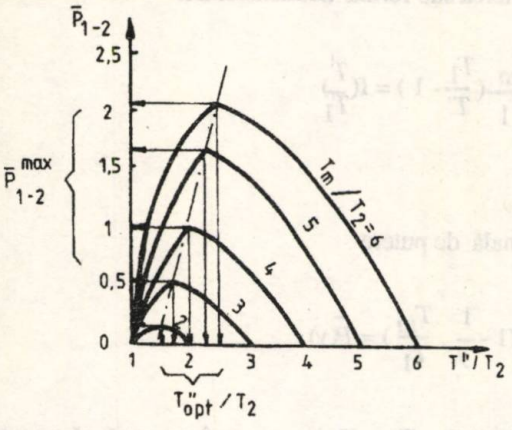


Fig. 2

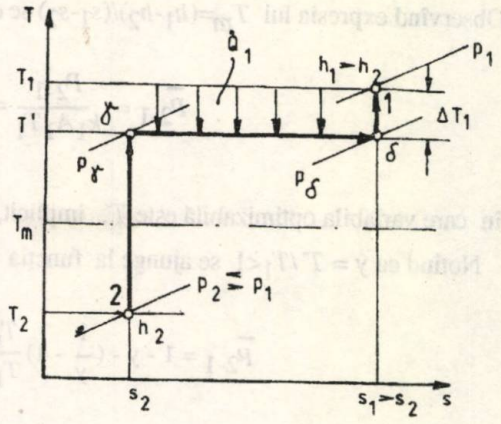


Fig. 3

Ultima relaţie evidenţiază proporţionalitatea între puterea maximă dezvoltată de agent în evoluţia 1-2 şi generarea optimă de entropie în procesul de transfer de căldură cu sursa rece de nivel T_2 :

$$P_{1\text{-}2}^{max} = T_2 \sqrt{\frac{T_m}{T_2}\,\frac{\dot{S}_{\Delta T_2}^{opt}}{}}$$

Reprezentarea grafică a funcţiei $\bar{P}_{1\text{-}2}=f(T''/T_2)$ pentru diferite valori ale raportului T_m/T_2 este arătată în figura 2. Se constată că la creşterea lui T_m/T_2 se majorează şi $\bar{P}_{1\text{-}2}^{max}$ odată cu valoarea optimă T''_{opt}/T_2 corespunzătoare.

În continuare se analizează, după cum rezultă din diagrama T-s prezentată în figura 3, puterea dezvoltată de debitul $\dot{m}$ de agent termic la revenirea din starea 2 în starea 1 la nivelul căreia se dispune de o sursă de căldură, care furnizează fluxul $\dot{Q}_1$ la temperatura T_1. Evoluţia agentului presupune existenţa următoarelor etape:

- comprimarea izentropică 2-γ de la T_2, p_2 la p_γ, $T'=T_1-\Delta T_1$;
- destinderea izotermică γ – δ la T' de la p_γ la p_δ însoţită de preluarea fluxului de căldură $\dot{Q}_1$ de la sursa caldă, etapă în care entropia specifică creşte de la s_2 la s_1;
- comprimarea izentropică δ - 1 de la T', p_δ la T_1, p_1.

Puterea corespunzătoare acestei evoluţii este următoarea:

$$P_{2\text{-}1} = P_{2\text{-}\gamma} + P_{\gamma\text{-}\delta} + P_{\delta\text{-}1} = \dot{m}(h_2-h_\gamma) + \dot{Q}_1 - \dot{m}(h_\delta - h_\gamma) + \dot{m}(h_\delta - h_1) = \dot{m}(h_2-h_1) + \dot{Q}_1$$

unde :

$$Q_1 = mT'(s_1-s_2) = k_1 A_1 \Delta T_1$$

în care $\Delta T_1=T_1 - T'$ reprezintă diferenţa finită de temperatură necesară transferului lui $\dot{Q}_1$ prin suprafaţa A_1 cu coeficientul de schimb de căldură k_1.

Rezultă debitul $\dot{m}$ de agent

$$\dot{m} = k_1 A_1 \frac{T_1 - T'}{T'} \cdot \frac{1}{s_1 - s_2} = A \frac{k_1}{\Delta s}\left(\frac{T_1}{T'} - 1\right)$$

astfel că puterea schimbată de agent devine :

$$P_{2\text{-}1} = -k_1 A_1 \frac{h_1 - h_2}{s_1 - s_2}\left(\frac{T_1}{T'} - 1\right) + k_1 A_1 (T_1 - T')$$

Observînd expresia lui $T_m=(h_1-h_2)/(s_1-s_2)$ se exprimă puterea sub formă adimensională

$$\bar{P}_{2\text{-}1} = \frac{P_{2\text{-}1}}{k_1 A_1 T_1} = 1 - \frac{T'}{T_1} - \frac{T_m}{T_1}\left(\frac{T_1}{T'} - 1\right) = f\left(\frac{T'}{T_1}\right)$$

în care variabila optimizabilă este T', implicit, ΔT_1.

Notînd cu $y = T'/T_1<1$ se ajunge la funcţia adimensională de putere

$$\bar{P}_{2\text{-}1} = 1 - y - \left(\frac{1}{y} - 1\right)\frac{T_m}{T_1} = (1 - y)\left(1 - \frac{1}{y} \cdot \frac{T_m}{T_1}\right) = \bar{P}(y)$$

Se observă că $\bar{P}_{2\text{-}1} = 0$ pentru $y=1(\Delta T_1=0)$ şi $y=T_m/T_1(\Delta T_1=T_1 - T_m)$ ceea ce înseamnă că pentru o anumită valoare optimă y_{opt} puterea dezvoltată de agent în evoluţia 2-1 devine maximă. Se anulează derivata

$$\frac{d\bar{P}_{2\text{-}1}}{dy} = \frac{1}{y^2} \cdot \frac{T_m}{T_1} - 1 = 0 \quad ; \quad \frac{d^2\bar{P}_{1\text{-}2}}{dy^2} = -\frac{2}{y^3} \cdot \frac{T_m}{T_1} < 0$$

astfel că :

$$y_{opt} = \frac{T'_{opt}}{T_1} = \sqrt{\frac{T_m}{T_1}}$$

şi deci :

$$\frac{\Delta T_{opt}}{T_1} = 1 - \sqrt{\frac{T_m}{T_1}}$$

Întrucît $\Delta T_1{}^{opt}>0$ se impune cu necesitate ca $T_m<T_1$ adică $T_m/T_1<1$.

Rezultă imediat:

- puterea maximă adimensională :

$$P_{2\text{-}1}{}^{max} = \left(1 - \sqrt{\frac{T_m}{T_1}}\right)\left(1 - \sqrt{\frac{T_1}{T_m} \cdot \frac{T_m}{T_1}}\right) = \left(1 - \sqrt{\frac{T_m}{T_1}}\right)^2 \quad [-]$$

- debitul specific optim de agent termic :

$$\left(\frac{\dot{m}}{A_1}\right)_{opt} = \frac{k_1}{\Delta s}\left(\sqrt{\frac{T_1}{T_m}} - 1\right) = \frac{k_1}{\Delta s}\sqrt{\frac{T_1}{T_m}}\left(1 - \sqrt{\frac{T_m}{T_1}}\right), \frac{kg}{m^2\,s}$$

- încărcarea termică specifică optimă a suprafeţei de transfer de căldură preluată de la sursa caldă :

$$q_{A_1}{}^{opt} = \left(\frac{\dot{Q}_1}{A_1}\right)_{opt} = k_1 T_1\left(1 - \sqrt{\frac{T_m}{T_1}}\right), \frac{W}{m^2}$$

- fluxul specific optim de căldură preluat de la sursa caldă :

$$q_1^{opt} = \frac{\dot{Q}_1}{\dot{m}} = \frac{(\dot{Q}_1/A_1)_{opt}}{(\dot{m}/A_1)_{opt}} = \sqrt{T_1 T_m}(s_1 - s_2) \ , \ \frac{W}{kg/s}$$

- fluxul specific optim de entropie evacuat de la sursa caldă la temperatura T_1 :

$$\Delta s_1^{opt} = (\frac{\dot{S}_1}{\dot{m}})_{opt} = \frac{(\dot{S}_1/A_1)_{opt}}{(\dot{m}/A_1)_{opt}} = \frac{1}{T_1} \cdot \frac{(\dot{Q}_1/A_1)_{opt}}{(\dot{m}/A_1)_{opt}} = \sqrt{\frac{T_m}{T_1}}(s_1 - s_2) \ , \ \frac{W}{\frac{kg}{s} K}$$

cu observaţia că întrucît $T_m \in (T_1, T_2)$ rezultă că $\Delta s_1^{opt} < \Delta s_2^{opt}$ raportul lor fiind

$$\frac{\Delta s_1 opt}{\Delta s_2 opt} = \sqrt{\frac{T_2}{T_1}} < 1 \ .$$

Pe această bază se constată că :
$P_{1-2}^{max} = \dot{m}(h_2 - h_1) - \dot{m} T'_{opt}(s_2 - s_1)$, iar puterea specifică maximă dezvoltată de unitatea de debit (expower) devine :

$$P_{S_{2-1}}^{max} = ex_{P_{2-1}} = \frac{P_{2-1}^{max}}{\dot{m}} = h_2 - h_1 - T_1(s_2 - s_1) \sqrt{\frac{T_m}{T_1}} =$$

$$= (h_2 - h_1)(1 - \sqrt{\frac{T_1}{T_m}}) = (h_1 - h_2)(\sqrt{\frac{T_1}{T_m}} - 1) \ , \ \frac{W}{kg/s}$$

Mai rezultă şi puterea specifică maximă raportată la unitatea de suprafaţă de transfer de căldură :

$$P_{S_{2-1}}^{max} = \frac{P_{2-1}^{max}}{A_1} = k_1 T_1 (1 - \sqrt{\frac{T_m}{T_1}})^2 \ , \ \frac{W}{m^2}$$

Apelînd la expresia exergiei generalizate sub formă clasică raportată la un mediu exterior de temperatură T_1 se constată că

$$ex_{P_{2-1}} = h_2 - h_1 - T_1(s_2 - s_1)\sqrt{\frac{T_m}{T_1}} = T_1(s_1 - s_2) \sqrt{\frac{T_m}{T_1}} - (h_1 - h_2) <$$

$$< ex_{L_{2-1}} = h_2 - h_1 - T_1(s_2 - s_1) = T_1(s_1 - s_2) - (h_1 - h_2)$$

inegalitate justificată de faptul că $ex_{P_{2-1}}$ ia în considerare ireversibilitatea externă a transferului fluxului $\dot{Q}_1$ la diferenţa finită optimă ΔT_1^{opt}. Se evidenţiază odată în plus deosebirea esenţială între $ex_{P_{2-1}}$ şi $ex_{L_{2-1}}$ în sensul că puterea corespunzătoare lui $ex_{L_{1-2}}$ adică exergia definită pe bază de lucru mecanic este nulă ($\tau \to \infty$) în timp ce $ex_{P_{2-1}}$ reprezintă puterea specifică maximă, care ar putea fi obţinută într-o interacţiune în timp finit cu sursa caldă.

Generarea optimă dc entropie cauzată de ireversibilitatea externă a transferului de căldură raportată la unitatea de suprafaţă este precizată de :

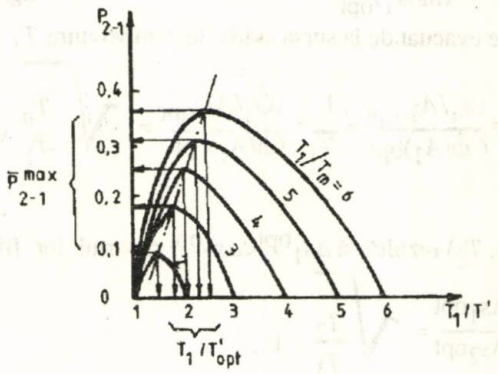


Fig. 4

$$\left(\frac{\dot{S}_{\Delta T_1}}{A_1}\right)_{opt} = \left(\frac{\dot{Q}_1}{A_1}\right)_{opt}\left(\frac{1}{T'_{opt}} - \frac{1}{T_1}\right) = k_1\left(1 - \sqrt{\frac{T_m}{T_1}}\right)\left(\sqrt{\frac{T_1}{T_m}} - 1\right) =$$

$$= k_1\sqrt{\frac{T_1}{T_m}}\left(1 - \sqrt{\frac{T_m}{T_1}}\right)^2 = k_1\sqrt{\frac{T_1}{T_m}}\,\bar{P}^{max}_{2-1}, \quad \frac{W}{m^2 \cdot K}$$

Ca şi în cazul precedent ultima relaţie evidenţiază proporţionalitatea :

$$\bar{P}^{max}_{2-1} = \sqrt{T_m T_1}\;\dot{S}^{opt}_{\Delta T_1}$$

Reprezentarea grafică a funcţiei $\bar{P}_{2-1}=f(T'/T_1)$ pentru diferite valori ale lui T_1/T_m este arătată în figura 4. În calitate de variabilă a fost considerat raportul T_1/T' adică $1/y$. Se constată că la creşterea lui T_1/T_m, deci la scăderea lui T_m/T_1, se majorează $\bar{P}^{max}_{2-1}$ odată cu valoarea optimă a lui T_1/T'_{opt}, adică la micşorarea lui T_{opt}/T_1 corespunzător. În timp ce valorile optime ale raportului T_1/T'_{opt} corespund cu cele ale lui T''_{opt}/T_2, se remarcă faptul că $\bar{P}^{max}_{2-1} < \bar{P}^{max}_{1-2}$; această inegalitate este însă estompată de faptul că $T_1>T_2$ cele două puteri exprimate adimensional fiind raportate la T_1, respectiv T_2.

Analiza efectuată a scos în evidenţă faptul că puterile specifice maxime dezvoltate de agent la evoluţia din starea 1 în starea 2 în contact cu o sursă rece la temperatură T_2 şi respectiv, din starea 2 în starea 1 în contact cu o sursă caldă de temperatură T_1 au exprimări cu o structură identică adică :

$$ex_{P_{1-2}} = h_1 - h_2 - T_2(s_1 - s_2)\sqrt{\frac{T_m}{T_2}} \qquad ex_{P_{2-1}} = h_2 - h_1 - T_1(s_2 - s_1)\sqrt{\frac{T_m}{T_1}}$$

Se ajunge la concluzia că reconsiderarea noţiunii de exergie pe baza conceptului "expower" permite exprimarea generalizată a puterii specifice maxime a unei stări energetice în raport cu o altă stare energetică la nivelul căreia se dispune de o sursă de căldură avînd temperatura acestei stări.

Din cele prezentate se mai remarcă faptul că temperatura medie, convenţională, T_m joacă un rol important în definirea noului concept. Într-adevăr, în cazul gazului perfect de constată că :

$$T_m = \frac{h_1 - h_2}{s_1 - s_2} = \frac{c_p(T_1 - T_2)}{c_p \ln\frac{T_1}{T_2} - R \ln\frac{p_1}{p_2}} = \frac{T_1 - T_2}{\ln\frac{T_1}{T_2} - \frac{k-1}{k}\ln\frac{p_1}{p_2}}$$

În consecinţă :

$$\frac{T_m}{T_2} = \frac{\frac{T_1}{T_2} - 1}{\ln\frac{T_1}{T_2}\left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{k-1}{k}}} \quad ; \qquad \frac{T_m}{T_1} = \frac{1 - \frac{T_2}{T_1}}{\ln\frac{T_1}{T_2}\left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{k-1}{k}}}$$

în care $T_1/T_2>1$, iar $T_{2s}/T_1 = (p_2/p_1)^{\frac{k-1}{k}}$ reprezintă raportul temperaturilor într-o evoluţie izentropică în intervalul de presiuni definit de p_1 şi p_2.

Ca urmare :

$$\frac{T_m}{T_2} = \frac{\frac{T_1}{T_2} - 1}{\ln\frac{T_{2s}}{T_2}} \quad ; \qquad \frac{T_m}{T_1} = \frac{1 - \frac{T_2}{T_1}}{\ln\frac{T_{2s}}{T_2}}$$

Desfăşurarea proceselor în timp finit impune ca $\Delta T_{1,2}{}^{opt}>0$ astfel că, după cum s-a subliniat, este necesar ca $T_m/T_2>1$, iar $T_m/T_1 < 1$. Rezultă necesitatea satisfacerii următoarelor inegalităţi

$$\ln\left(\frac{p_1}{p_2}\right)^{\frac{k-1}{k}} > 1 - \frac{T_1}{T_2} + \ln\frac{T_1}{T_2} \text{ pentru ca } \frac{T_m}{T_2} > 1 ;$$

$$\ln\left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{k-1}{k}} > 1 - \frac{T_2}{T_1} + \ln\frac{T2}{T_1} \text{ pentru ca } \frac{T_m}{T_1} < 1 .$$

Se reprezintă grafic, aşa cum se arată în figura 5, dependenţele $T_m/T_2 = f(T_1/T_2)$ şi $T_m/T_1 = f(T_1/T_2)$ pentru diferite valori ale raportului p_1/p_2 şi $k=1,4$ cu respectarea condiţiilor menţionate. Pentru simplitate, în primul caz se va considera dependenţa $T_2/T_m = f(T_1/T_2) < 1$.

Se remarcă faptul că (fig.5 a) la presiuni $p_2 < p_1$ şi deci $p_1/p_2>1$ raportul T_2/T_m prezintă valori maxime, care se micşorează pe măsură ce p_1/p_2 creşte, valoarea optimă a raportului T_1/T_2 majorîndu-se. La limită, cînd $p_1/p_2=1$ şi $T_1/T_2=1$ se observă că $T_2/T_m=1$, iar puterea dezvoltată de agent se anulează. În situaţia în

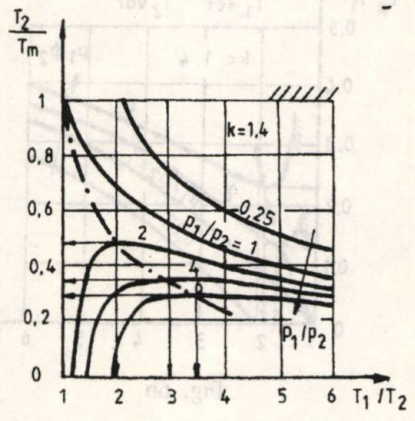


Fig. 5 a

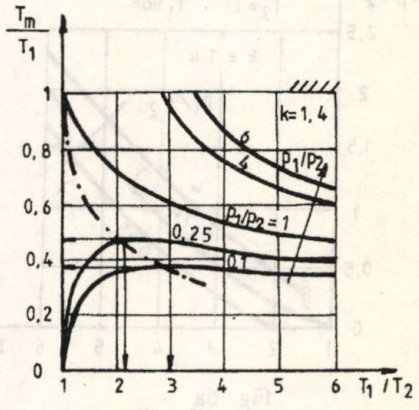


Fig. 5b

care starea 2 se află pe izentropa stării 1 rezultă că $\Delta s = s_1 - s_2 = 0$ iar $T_m \to \infty$ astfel că $\sqrt{T_2/T_m} \to 0$ iar $P^{max}_{S_{1-2}} = h_1 - h_2$ schimbul de căldură cu sursa rece fiind eliminat. Dacă $p_2 > p_1$ şi deci $p_1/p_2 < 1$ se constată că T_2/T_m se micşorează la creşterea raportului T_1/T_2.

Asemănător se comportă şi raportul T_m/T_1 cu observaţia că (fig.5 b) acesta prezintă valori maxime pentru $p_1/p_2 < 1$ în timp ce la presiuni $p_1/p_2 > 1$ acest raport se micşorează la majorarea lui T_1/T_2. La revenirea agentului din starea 2 în starea 1 care presupune un contact cu o sursă caldă agentul dezvoltă putere atîta timp cît $T_1/T_m > 1$ adică $T_m/T_1 < 1$. La limită, cînd $p_1/p_2 = 1$ şi $T_1/T_2 = 1$ rezultă că $T_m/T_1 = 1$, iar puterea dezvoltată se anulează. Dacă starea 1 se află pe izentropa stării 2 se constată că $\Delta s = 0$ iar $T_m \to \infty$ astfel că readucerea agentului din 2 în 1 presupune un consum de putere specifică $P^{(-)}_{S_{2-1}} = h_2 - h_1$

Observînd expresia lui $ex_{P_{1-2}}$ se constată că în cazul gazului perfect această mărime se exprimă sub forma:

$$ex_{P_{1-2}} = h_1 - h_2 - \sqrt{T_2 T_m (s_1 - s_2)} = h_1 - h_2 - \sqrt{T_2 (h_1 - h_2)(s_1 - s_2)} =$$

$$= c_p (T_1 - T_2) - \sqrt{T_2 c_p (T_1 - T_2)\left(c_p \ln \frac{T_1}{T_2} - R \ln \frac{p_1}{p_2}\right)} =$$

$$= c_p T_2 \left[\frac{T_1}{T_2} - 1 - \sqrt{\left(\frac{T_1}{T_2} - 1\right) \ln \frac{T_1}{T_2} \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{k-1}{k}}} \right]$$

unde $c_p T_2 = c_p T_1 / (T_1/T_2)$.

Sub formă adimensională mărimile $ex_{P_{1-2}}/c_p T_2$, respectiv, $ex_{P_{1-2}}/c_p T_1$, care exprimă puterea specifică maximă ce poate fi obţinută în contact cu o sursă rece, sînt reprezentate grafic în figura 6 în funcţie de T_1/T_2 pentru diferite valori ale lui p_1/p_2. În timp ce $ex_{P_{1-2}}/c_p T_2$ creşte odată cu T_1/T_2 ca şi cu p_1/p_2, mărimea $ex_{P_{1-2}}/c_p T_1$ creşte continuu cu T_1/T_2 ca şi cu p_1/p_2 la presiuni $p_2 > p_1$ în timp ce la $p_1/p_2 > 1$ puterea specifică prezintă puncte de minimum care se deplasează către valori T_1/T_2 din ce în ce mai mari pe măsură ce p_1/p_2 se majorează.

În cazul funcţiei $ex_{P_{2-1}}$ se constată că în cazul gazului perfect această mărime se exprimă sub forma:

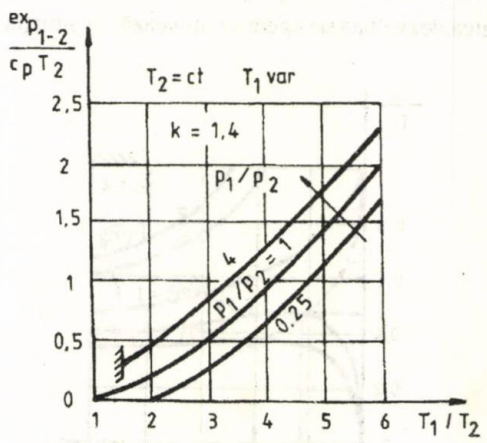


Fig. 6a

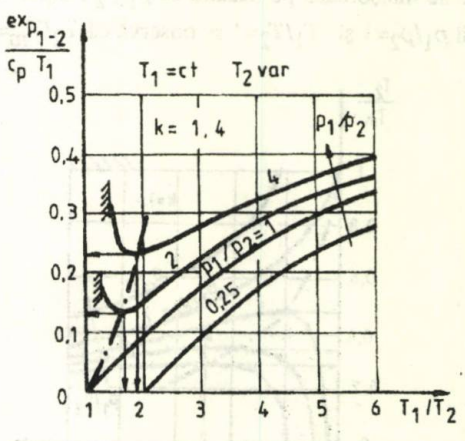


Fig. 6b

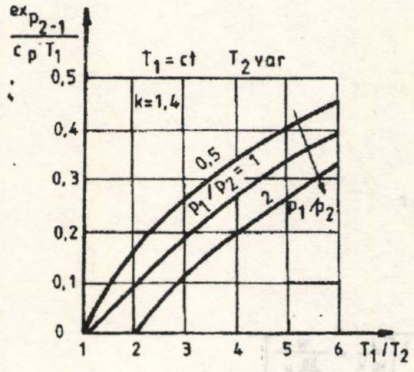


Fig. 7a

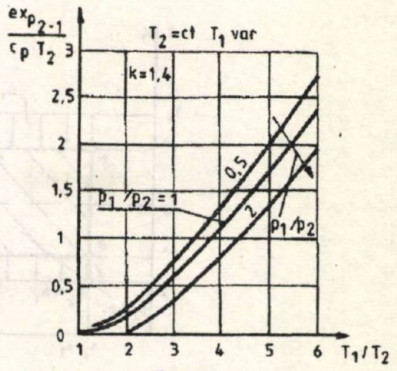


Fig. 7b

$$ex_{P_{2-1}} = h_2 - h_1 - \sqrt{T_1 T_m (s_2 - s_1)} = \sqrt{T_1 T_m (s_1 - s_2) - (h_1 - h_2)} =$$

$$= \sqrt{T_1 (h_1 - h_2)(s_1 - s_2) - (h_1 - h_2)} = \sqrt{T_1 c_p (T_1 - T_2)(c_p \ln \frac{T_1}{T_2} - R \ln \frac{p_1}{p_2}) -}$$

$$- c_p (T_1 - T_2) = c_p T_1 \left[\sqrt{(1 - \frac{T_2}{T_1}) \ln \frac{T_1}{T_2} (\frac{p_2}{p_1})^{\frac{k-1}{k}} - (1 - \frac{T_2}{T_1})} \right]$$

unde $c_p T_1 = c_p T_2 / (T_2/T_1)$.

Sub formă adimensională mărimile $ex_{P_{2-1}}/c_p T_1$, respectiv $ex_{P_{2-1}}/c_p T_2$ sînt reprezentate grafic în figura 7 în funcţie de T_1/T_2 pentru diferite valori ale lui p_1/p_2. Se observă că aceste mărimi care exprimă puterea specifică maximă ce poate fi obţinută în contact cu o sursă caldă se majorează la creşterea lui T_1/T_2 şi se micşorează pentru un T_1/T_2 dat la creşterea raportului p_1/p_2. Deosebirea între diagrame constă în aceea că în timp ce la scăderea lui T_2 pentru T_1 = ct (fig.7, a) mărimea $ex_{P_{2-1}}$ creşte din ce în ce mai lent, la creşterea lui T_1 pentru T_2=ct mărimea $ex_{P_{2-1}}$ reprezintă un ritm de creştere din ce în ce mai rapid.

Trebuie arătat că între exergia exprimată sub formă clasică şi pe baza noului concept de "expower" se poate stabili legătura evidentă

$$ex_L = ex_P + \pi^{opt}_{\Delta T}$$

unde $\pi^{opt}_{\Delta T}$ reprezintă pierderea de putere specifică datorită ireversibilităţii transferului de căldură la diferenţă optimă de temperatură, care poate fi determinată cu ajutorul teoremei Gouy-Stodola.

Din acest punct de vedere se remarcă faptul că :

$$ex_{L_{1-2}} - ex_{P_{1-2}} = h_1 - h_2 - T_2 (s_1 - s_2) - \left[h_1 - h_2 - T_2 (s_1 - s_2) \sqrt{\frac{T_m}{T_2}} \right] =$$

$$= T_2 \left(\sqrt{\frac{T_m}{T_2}} - 1 \right) \Delta s = \pi^{opt}_{\Delta T_2} = T_2 \left(\frac{\dot{S}_{\Delta T_2}}{m} \right)_{opt}$$

ceea ce trebuia demonstrat. Aceeaşi observaţie este valabilă şi pentru

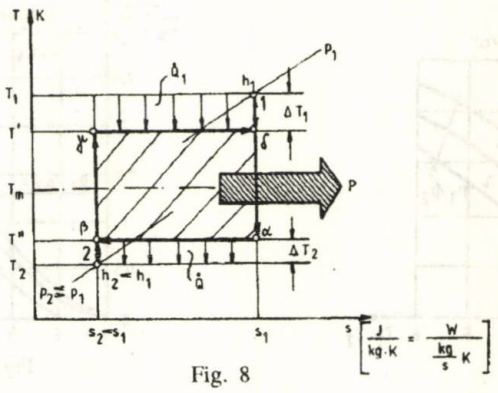


Fig. 8

$$ex_{L_{2-1}} - ex_{P_{2-1}} = \pi^{opt}_{\Delta T_1} = T_2 \left(\frac{\dot{S}_{\Delta T_1}}{\dot{m}}\right)_{opt}$$

subliniindu-se odată în plus că interacţiunea termomecanică optimizată presupune generare optimă de entropie în procesele ireversibile de transfer de căldură la diferenţe finite optime de temperatură.

Structura ciclului Carnot direct în timp finit

Pe baza reconsiderării exergiei fluxului de substanţă prin introducerea conceptului "expower" se poate proceda la analiza structurii ciclului Carnot în timp finit. Un asemenea ciclu endoreversibil dar exoireversibil reprezentat în diagrama T-s este arătat în figura 8. Se constată că acest ciclu se obţine prin superpoziţia celor două evoluţii analizate anterior şi anume :

- evoluţia 1-α-β-2 care include destinderea izentropică 1-α urmată de comprimarea izotermică α-β(sau condensarea izobar-izotermică a unor vapori) în care agentul cedează sursei reci fluxul de căldură $\dot{Q}_2$ la diferenţa finită de temperatură ΔT_2 şi care se încheie cu destinderea izentropică β-2 de la $T' = T_2 + \Delta T_2$ pînă la nivelul T_2 care caracterizează această sursă;
- evoluţia 2-γ - δ - 1 compusă din comprimarea izentropică 2-γ urmată de destinderea izotermică γ - δ (sau vaporizare izobar-izotermică a vaporilor) în care agentul preia de la sursa caldă un flux de căldură $\dot{Q}_1$ la diferenţa finită de temperatură ΔT_1 şi care se încheie cu o comprimare izentropică δ - 1 de la $T' = T_1 - \Delta T_1$ pînă la nivelul T_1 caracteristic acestei surse.

Este uşor de remarcat că porţiunile 1 - δ şi δ - 1, respectiv β - 2 şi 2 - β, se compensează reciproc rezultînd ciclul Carnot direct α - β- γ-δ- α parcurs de agent în condiţii de interacţiune termică la diferenţe finite de temperatură ΔT_1 şi ΔT_2 cu cele două surse de căldură.

S-a demonstrat că studiul fiecărei evoluţii în parte a permis optimizarea celor două diferenţe finite $\Delta T_{1,2}$ astfel că prin însumarea puterilor specifice maxime (expower) dezvoltate de agent rezultă puterea specifică maximă a agentului, care parcurge ciclul Carnot direct optimizat în timp finit în interacţiune cu sursele de căldură

$$P_S^{max} = ex_{P_{1-2}} + ex_{P_{2-1}} = \left[h_1 - h_2 - T_2(s_1 - s_2) \sqrt{\frac{T_m}{T_2}} \right] +$$

$$+ \left[h_2 - h_1 - T_1(s_2 - s_1) \sqrt{\frac{T_m}{T_1}} \right] = (\sqrt{T_1} - \sqrt{T_2}) \sqrt{T_m}(s_1 - s_2) = q_1^{opt} - |q_2^{opt}|$$

sau $$P_S^{max} = \left(1 - \sqrt{\frac{T_2}{T_1}}\right) \sqrt{T_1 T_m}(s_1 - s_2) \ , \ \frac{W}{kg/s}$$

Observînd expresia fluxului specific optim de căldură preluat de agent de la sursa caldă stabilită anterior şi anume

$$q_1^{opt} = \sqrt{T_1 T_m}(s_1 - s_2) \quad , \quad \frac{W}{Kg/s}$$

rezultă randamentul optim al ciclului Carnot direct, care dezvoltă puterea maximă

$$\eta_C^{opt} = \frac{P_S^{max}}{q_1^{opt}} = 1 - \frac{|q_2^{opt}|}{q_1^{opt}} = 1 - \sqrt{\frac{T_2}{T_1}} < \eta_C = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

şi care nu depinde de proprietăţile agentului termic şi numai de temperaturile celor două surse de căldură.

Este interesant de remarcat că randamentul optim de putere al ciclului Carnot este de fapt identic cu cel delimitat de temperaturile optimizate T_{opt} şi T''_{opt} între care evoluează agentul termic

$$\eta_C^{opt} = 1 - \frac{T''_{opt}}{T''_{opt}} = 1 - \frac{\sqrt{T_2 T_m}}{\sqrt{T_1 T_m}} = 1 - \sqrt{\frac{T_2}{T_1}} = 1 - \frac{\Delta s_1^{opt}}{\Delta s_2^{opt}}$$

ceea ce justifică odată în plus importanţa exprimării randamentului ciclului Carnot sub formă clasică.

În continuare, considerînd agentul ca fiind un gaz perfect, se reprezintă grafic următoarele funcţii :

- puterea specifică maximă în funcţie de T_1/T_2 pentru diferite valori ale lui p_1/p_2 :

$$P_S^{max} = \left(1 - \sqrt{\frac{T_2}{T_1}}\right) \sqrt{T_1(h_1 - h_2)(s_1 - s_2)} =$$

$$= c_p T_1 \left(1 - \sqrt{\frac{T_2}{T_1}}\right) \sqrt{\left(1 - \frac{T_2}{T_1}\right) \ln \frac{T_1}{T_2} \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{k-1}{k}}}$$

unde $c_p T_1 = c_p T_2/(T_2/T_1)$.

Mărimile adimensionale $P_S^{max}/c_p T_1$ şi $P_S^{max}/c_p T_2$ sînt reprezentate grafic în figura 9. În timp ce prima mărime creşte mai lent cu T_1/T_2 cea de-a doua acuză o creştere mai rapidă cu acest raport de temperaturi; pentru un T_1/T_2 dat puterea specifică se micşorează la majorarea raportului de presiuni p_1/p_2 ;

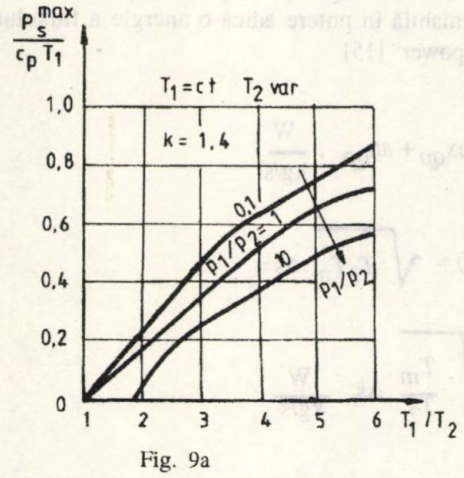


Fig. 9a

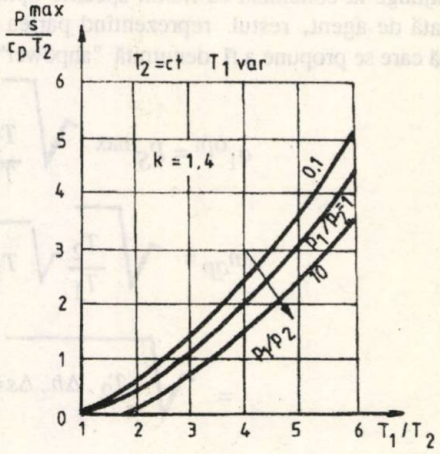


Fig. 9b

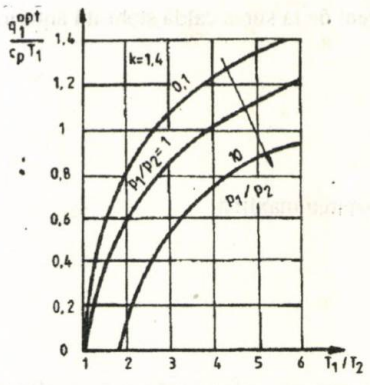


Fig. 10

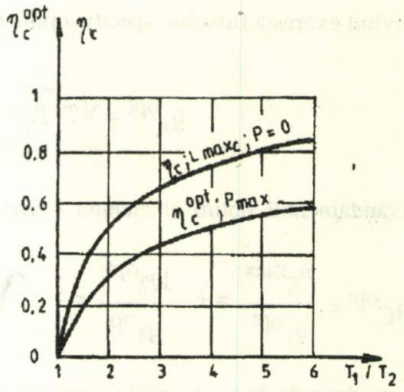


Fig. 11

- fluxul specific optim de căldură preluat de la sursa caldă în funcţie de T_1/T_2 pentru diferite valori p_1/p_2 :

$$q_1^{opt} = \sqrt{T_1(h_1-h_2)(s_1-s_2)} = c_p T_1 \sqrt{(1 - \frac{T_2}{T_1} \ln(\frac{p_2}{p_1})^{\frac{k-1}{k}}} \quad \frac{T_1}{T_2}$$

Mărimea adimensională $q_1^{opt}/c_p T_1$ este reprezentată grafic în figura 10. Se constată că această mărime creşte, dar din ce în ce mai lent cu T_1/T_2 ; pentru un raport T_1/T_2 dat ea se micşorează la majorarea lui p_1/p_2;

- randamentul $\eta_C^{opt} = 1 - \sqrt{T_2/T_1}$ acuză o creştere cu T_1/T_2 valorile sale fiind însă inferioare lui $\eta_C = 1 - T_2/T_1$.

4. Reconsiderarea exergiei fluxului de căldură

Observînd expresiile puterii specifice maxime dezvoltate de agent la parcurgerea ciclului Carnot endoreversibil dar exoireversibil, a fluxului optim de căldură preluat de agent şi a randamentului corespunzător acestor condiţii rezultă că :

$$ex_{qP} = P_S^{max} = \eta_C^{opt} \cdot q_1^{opt} = (1 - \sqrt{\frac{T_2}{T_1}})\ q_1^{opt}$$

Se ajunge la concluzia că fluxul specific optimizat de căldură se regăseşte în puterea specifică maximă furnizată de agent, restul reprezentînd partea netransformabilă în putere adică o anergie a fluxului de căldură care se propune a fi denumită "anpower" sau "nonpower" [15]

$$q_1^{opt} = P_S^{max} \sqrt{\frac{T_2}{T_1}} q_1^{opt} = ex_{qp} + an_{qp} \quad , \frac{W}{kg/s}$$

unde

$$an_{qp} = \sqrt{\frac{T_2}{T_1}} \sqrt{T_1 T_m (s_1 - s_2)} = \sqrt{T_2 T_m}\ \Delta s =$$

$$= \sqrt{T_2 \cdot \Delta h \cdot \Delta s} = T_2 \sqrt{\frac{T_m}{T_2}}\ \Delta s, \quad \frac{W}{kg/s}$$

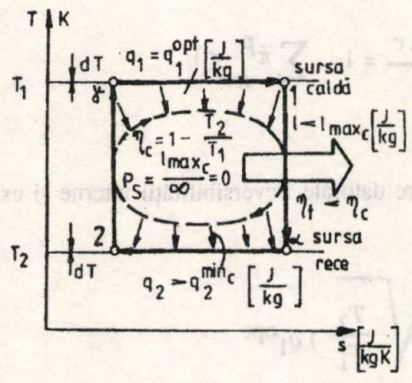


Fig. 12a

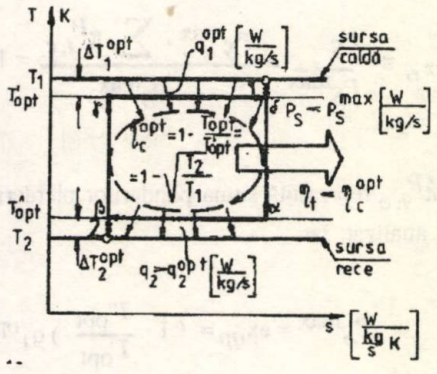


FIg. 12b

T_1 fiind temperatura sursei calde iar T_2 cea a sursei reci, în particular, a mediului ambiant T_0.

Întrucît $T_m \in (T_1, T_2)$ rezultă că $T_m > T_2$ astfel că $an_{qp} > an_{qL}$ aceasta din urmă avînd semnificaţia anergiei clasice de forma $T_2 . \Delta s$.

5. Reconsiderarea randamentului şi bilanţului exergetic

Perfecţionarea metodei exergetice pe baza termodinamicii în timp finit impune redefinirea randamentului exergetic care, după cum se ştie compară performanţele unui ciclu real, ireversibil, cu cele ale ciclului Carnot ideal, reversibil, atît pe plan intern cît şi extern. Astfel în cazul unui ciclu motor oarecare, ireversibil, reprezentat convenţional în diagrama T-s arătată în figura 12, randamentul exergetic clasic este definit sub forma :

$$\eta ex_L = \frac{l}{l_{max_C}} = \frac{l_{max_C}}{l_{max_C}} - \frac{\sum \pi^L_{i,e}}{l_{max_C}} = 1 - \frac{\sum \pi^L_{i,e}}{l_{max_C}} = 1 - \sum \pi^L_{i,e} < 1$$

unde $\sum_{i,e} \pi^L$ reprezintă suma pierderilor de lucru mecanic cauzate de ireversibilitatea internă şi externă a ciclului, iar $l_{max_C} = ex_{q_L} = (1 - \frac{T_2}{T_1}) q_1$ semnifică exergia căldurii preluate de la sursa caldă de temperatură T_1 în raport cu cea rece de temperatură T_2, adică lucrul mecanic maxim furnizat de un agent care descrie un ciclu Carnot direct endo - şi exoreversibil în raport cu sursele de căldură. Ca urmare, randamentul termic η_t, este corelat cu cel exergetic clasic ηex_L prin intermediul randamentului ciclului Carnot ideal de referinţă η_C pe baza relaţiei (fig. 12a)

$$\eta_t = \frac{l}{q_1} = \frac{l}{l_{max_C}} \cdot \frac{l_{max_C}}{q_1} = \eta ex_L \cdot \eta_C = (1 - \sum \pi^L_{i,e})(1 - \frac{T_2}{T_1}) < \eta_C = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

unde $\sum_{i,e} \pi^L$ reprezintă suma ponderilor pierderilor determinate de ireversibilitatea internă şi externă a ciclului în exergia căldurii furnizate de sursa caldă.

Din cele arătate anterior a rezultat că obţinerea lui l_{max_C} presupune interacţiuni între agent şi surse la dT adică suprafeţe de transfer de căldură $A \to \infty$, implicit timp de contact $\tau \to \infty$ adică anularea puterii dezvoltate. În aceste condiţii se impune reconsiderarea randamentului exergetic pe baza conceptului "expower" (fig.12b), observînd că ciclul real trebuie comparat cu un ciclu Carnot direct endoreversibil dar exoireversibil parcurs de agent în condiţiile unor interacţini termice optimizate în raport cu sursele şi care dezvoltă puterea maximă. Ca urmare deci noul randament poate fi definit pe baza relaţiei :

$$\eta ex_P = \frac{P_S}{P_S^{max}} = \frac{P_S^{max} - \sum \pi^P_{i,e}}{P_S^{max}} = 1 - \frac{\sum \pi^P_{i,e}}{P_S^{max}} = 1 - \sum \bar{\pi}^P_{i,e} < 1$$

unde $\Sigma\bar{\pi}^P_{i,e}$ reprezintă suma ponderilor pierderilor de putere datorate ireversibilităţii interne şi externe a ciclului analizat, iar

$$P_S^{max} = ex_{qp} = (1 - \frac{T'^{opt}}{T'^{opt}}) q_1^{opt} = (1 - \sqrt{\frac{T_2}{T_1}}) q_1^{opt}$$

are semnificaţia puterii specifice maxime P_S^{max}, care poate fi extrasă din fluxul specific optimizat de căldură q_1^{opt} preluat de la sursa caldă la ΔT_1^{opt}. În aceeste condiţii randamentul termic, clasic, poate fi corelat cu noul randament exergetic de putere sub forma :

$$\eta_t = \frac{P_S}{q_1^{opt}} = \frac{P_S}{P_S^{max}} \cdot \frac{P_S^{max}}{q_1^{opt}} = \eta ex_P \cdot \eta_C^{opt} = (1 - \Sigma\bar{\pi}^P_{i,e})(1 - \frac{T''^{opt}}{T'^{opt}}) =$$

$$= (1 - \Sigma\bar{\pi}^P_{i,e})(1 - \sqrt{\frac{T_2}{T_1}}) \leq \eta_c^{opt} = 1 - \sqrt{\frac{T_2}{T_1}} < \eta_C = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

Trebuie subliniat deci că performanţele de putere ale unui ciclu motor oarecare sînt condiţionate de gradul de apropiere a acestui ciclu în raport cu un ciclu Carnot exoireversibil caracterizat printr-o interacţiune termomecanică optimizată în raport cu receptoarele externe şi care presupune o alimentare cu un flux specific optim de căldură preluat deci de unitatea de debit de agent termic de la sursa caldă. Faptul că agentul dezvoltă o putere specifică maximă este o consecinţă a generării optime a entropiei în procesele de interacţiune între agent şi sursele de căldură. Ca urmare, bilanţul energetic-exergetic de putere poate fi reprezentat sub forma generală arătată în figura 13. Este evident deci că randamentul termic real poate fi exprimat şi în modul următor

$$\eta_t = \frac{P_S}{q_1^{opt}} = 1 - \frac{|q_2^{opt}|}{q_1^{opt}} = 1 \frac{|q_2|^{opt} + \Sigma\pi^P_{i,e}}{q_1^{opt}} = \frac{\eta_C^{opt} - \Sigma\pi^P_{i,e}}{q_1^{opt}} = \eta_C^{opt} - \Delta\eta_t$$

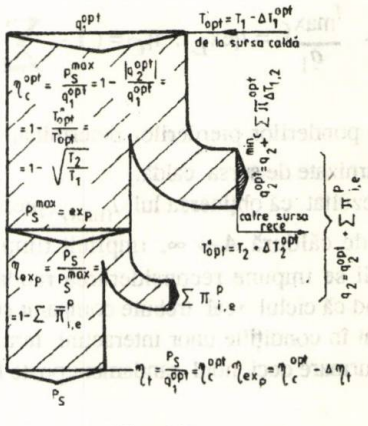


Fig. 13

unde $\Sigma\bar{\pi}^{P}_{i,e}$ defineşte suma pierderilor de putere provocate de deosebirile între diferenţele reale de temperatură şi cele optime în procesele de transfer de căldură cu sursele, precum şi de abaterile proceselor de comprimare şi destindere în raport cu cele izentropice, de existenţa laminărilor, amestecărilor, frecărilor, care însoţesc desfăşurarea reală a proceselor.

În final, este interesant de evidenţiat legătura între exergia fluxului de căldură exprimată sub formă clasică şi cea corespunzătoare noului concept "expower" :

$$ex_{qL} = (1 - \frac{T_2}{T_1})q_1^{opt} = ex_{qP} + \Sigma\pi^{opt}_{\Delta T_{1,2}} = (1 - \sqrt{\frac{T_2}{T_1}})\, q_1^{opt} + \pi^{opt}_{\Delta T_1} + \pi^{opt}_{\Delta T_2}$$

în care $q_1^{opt} = \sqrt{T_1 T_m}\Delta s$ iar $\pi^{opt}_{\Delta T_1}$ şi $\pi^{opt}_{\Delta T_2}$ reprezintă pierderile optime de putere specifică cauzate de ireversibilitatea externă a schimburilor optimizate de căldură cu sursele precizate de relaţiile axate pe teorema Gouy-Stodola :

$$\pi^{opt}_{\Delta T_1} = T_2(\frac{\dot{S}_{\Delta T_1}}{\dot{m}})_{opt} = T_2(1 - \sqrt{\frac{T_m}{T_1}})\Delta s$$

$$\pi^{opt}_{\Delta T_2} = T_2(\frac{\dot{S}_{\Delta T_2}}{m})_{opt} = T_2 \left(\sqrt{\frac{T_m}{T_2}} - 1 \right) \Delta s$$

Ca urmare deci, trebuie verificată identitatea

$$ex_{qL} - ex_{qP} = \pi^{opt}_{\Delta T_1} + \pi^{opt}_{\Delta T_2}$$

adică :

$$\left(\sqrt{\frac{T_2}{T_1}} - \frac{T_2}{T_1} \right) \sqrt{T_1 T_m}\Delta s = T_2(1 - \sqrt{\frac{T_m}{T_1}})\Delta s + T_2 \left(\sqrt{\frac{T_m}{T_2}} - 1 \right) \Delta s$$

şi deci

$$\sqrt{T_2} - \frac{T_2}{\sqrt{T_1}} = T_2 - \frac{T_2}{\sqrt{T_1}} + \sqrt{T_2} - T_2$$

ceea ce trebuia demonstrat.

Devine evidentă şi structura fluxului specific optim de căldură evacuat către sursa rece şi anume :

$$q_2^{opt} = q_2^{min\,C} + \Sigma\pi^{opt}_{\Delta T_{1,2}} = q_1^{opt} - ex_{qP}$$

unde :

$$q_2^{min\,C} = q_1^{opt} - l_{max\,C} = q_1^{opt} - ex_{qL}$$

reprezintă fluxul specific de căldură cedat de ciclul Carnot exoreversibil, alimentat cu acelaşi flux specific de căldură ca şi cel exoireversibil ($q_1 = q_1^{opt}$).

Ca urmare deci verificarea styructurii menţionate anterior se reduce la identitatea

$ex_{qL} - ex_{qP} = \pi^{opt}_{\Delta T_1} + \pi^{opt}_{\Delta T_2}$, care a constituit obiectul analizei precedente.

Analiza termodinamică a ciclului Carnot motor în timp finit a scos în evidenţă faptul că un sistem termoenergetic, care funcţionează pe baza acestui ciclu, spre exemplu, în domeniul vaporilor saturaţi umezi, dezvoltă o putere maximă în condiţiile unei interacţiuni termomecanice optimizate cu exteriorul. Aceasta presupune necesitatea existenţei unor diferenţe optimizate de temperatură în procesele de transfer de căldură cu cele două receptoare termice ; se conturează, în acest mod, posibilitatea formulării unui nou principiu şi anume cel , al generării optime a entropiei în aceste interacţiuni, care ar putea găsi aplicabilitate şi în domeniul energeticii sistemelor biologice termostatate pentru fundamentarea diferenţei optime de temperatură între acestea şi mediul ambiant.

Concluzii

Lucrarea are ca obiect reconsiderarea metodei exergetice de analiză pe baza termodinamicii în timp finit . Această abordare este impusă de faptul că în structura exergiei unui agent termic aflat în curgere continuă şi regim permanent $ex_{L_{1-0}} = h_1 - h_0 - T_0(s_1 - s_2)$ intervine schimbul de căldură izotermic la dT cu mediul ambiant. Ca urmare, deşi lucrul mecanic efectuat de agent în evoluţia endo- şi exoreversibilă din starea dată 1 (T_1, p_1) pînă la echilibrul termomecanic cu mediul ambiant în starea o(T_0, p_0) este maxim, puterea specifică dezvoltată este nulă întrucît suprafaţa de transfer de căldură izotermic ca şi timpul de contact cu acest mediu sînt infinite. Pornind de la această constatare în lucrare se procedează la stabilirea expresiei puterii specifice maxime denumite "expower" prin optimizarea diferenţei finite de temperatură ΔT_2 între agent şi o sursă rece oarecare de temperatură T_2 cu care agentul schimbă căldură în timp finit. A rezultat

relaţia $P^{max}_{S_{1-2}} = ex_{P_{1-2}} = h_1 - h_2 - T_2(s_1 - s_2)\sqrt{T_m/T_2}$ unde $T_m = (h_1 - h_2)/(s_1 - s_2)$ este temperatura medie, convenţională, a procesului 1-2.

Dacă la nivelul stării 1 există o sursă de căldură de temperatură T_1 se constată, asemănător, că puterea specifică maximă dezvoltată de agent la readucerea lui din starea 2 în starea 1 este precizată de expresia

$P^{max}_{S_{2-1}} = ex_{P_{2-1}} = h_2 - h_1 - T_2(s_2 - s_1)\sqrt{T_m/T_1}$ obţinută prin optimizarea diferenţei finite de temperatură ΔT_1 în raport cu această sursă.

Prin însumarea celor două puteri specifice maxime rezultă puterea specifică maximă a ciclului Carnot direct endoreversibil, dar exoireversibil $P_S^{max} = ex_{qp} = (1 - \sqrt{\frac{T_2}{T_1}}) \sqrt{T_1 T_m}(s_1 - s_2)$.

Prin raportarea lui P_S^{max} la fluxul specific optim de căldură q_1^{opt} preluat de agent de la sursa caldă rezultă randamentul optim al ciclului Carnot în timp finit $\eta_C^{opt} = 1 - \sqrt{T_2/T_1}$. Pe această bază se reanalizează şi exergia fluxului de căldură ca şi randamentul şi bilanţul exergetic apelînd la noul concept denumit "Expower", care ar putea găsi aplicabilitate şi în domeniul termodinamicii sistemelor biologice.

Bibliografie

1. GOUY, G., Journal de physique, **II**, 8, 1889
2. RANT, Z., Forsch. Ing. wes, **22**, 1, 1956.
3. SZARGUT, J. şi PETELA, R., Egzergia, Warszawa, 1956.
4. BAEHR, H.D., Thermodynamik, Springer Verlag, 1966.
5. NERESCU, I. şi RADCENCO, V., Analiza exergetică a proceselor termice, Ed. Tehnică, 1970.
6. BRODIANSKII, V.M., Exergheticeskii metod termodinamiceskogo analiza, Energhia, Moscova, 1973.
7. RUBIN, A.B., Termodinamika biologhiceskih proţessov, Universitatea din Moscova, 1976.
8. RADCENCO, V., Criterii de optimizare a proceselor termice, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1977.
9. BEJAN, A., Entropy generation through heat and fluid flow, John Wiley & Sons, 1982.

10. FRATZCHER, W., ş.a., Exergie, VEB, Leipzig, 1986.
11. FEIDT, M., Thermodynamique et optimisation énergétique, Technique et Documentation (Lavoisier), Paris, 1987.
12. RADCENCO, V., Conceptele termodinamicii, baza ştiinţifică a energeticii moderne, ENERG, IV, 1987.
13. BEJAN, A., Advanced Engineering Thermodynamics, John Wiley & Sons, 1988.
14. RADCENCO, V., Redefinirea exergiei fluxurilor de căldură şi substanţă pe baza principiului generării minime a entropiei, Revista de Chimie, **41**, 1, 1990, p.40.
15. RADCENCO, V., Elemente de termodinamică în timp finit, Univers ingineresc, 2- 5, 1992.

Intrat în redacţie : 6 VII 1992

cronică

În perioada 1-3 septembrie 1992 la Debrecen, Ungaria a avut loc simpozionul: ESF Workshop on Metal Ion Complex of Amino Acids, Nucleotides and Some Other Bioligands".

Aflată la graniţa dintre biochimie şi chimie anorganică, chimia bioanorganică şi-a căpătat în ultimele decenii o deplină consacrare, demonstrată de existenţa unei publicaţii periodice de profil (Journal of Inorganic Biochemistry) ca şi a numeroase tratate de specialitate. In acest sens este relevată şi apariţia recentă a volumului 27 din seria "Metal Ions in Biological Systems" (coordonatori, H. Siegel şi A. Siegel), volum consacrat reacţiilor cu transfer de electroni în metaloproteine.

Lucrările prezentate la Simpozionul din Debrecen ilustrează în mod convingător varietatea problemelor specifice chimiei bioanorganice şi strînsă conexiune a acestuia cu chimia coordinativă. Dintre numeroasele probleme abordate se remarcă în primul rînd, prin implicaţiile practice directe, cele conectate cu domeniul biomedical. Se pot menţiona în acest sens studiile consacrate sintezei şi caracterizării combinaţiilor complexe cu aplicaţii potenţiale ca citostatice, agenţi de contrast în tomografia RMN sau radiosensibilizatori în terapia cancerului. Pe aceeaşi linie se înscriu studiile cu caracter fundamental, privind interacţiunea ionilor metalici cu oligonucleotide şi acizi nucleici.

Numeroase lucrări au tratat diverse aspecte ale interacţiunilor dintre ionii metalici şi aminoacizi sau peptide, cu accente deosebite asupra corelaţiei între structura şi stabilitatea complecşilor metal-peptidă şi a consecinţelor de natură biologică. S-a evidenţiat faptul că ionii metalici pot fi factori potenţiali de influenţare a structurii oligopeptidelor naturale. Putînd stabiliza o conformaţie specifică a ligandului, ionii pot determina activitatea lui biologică. Au fost relevate două căi importante de mărire a stabilităţii complecşilor metal-peptidă: prin introducerea unui reziduu cu proprietăţi donoare (histidina, cisteina), sau printr-o conformaţie specifică a peptidei, fără implicarea unor catene laterale.

Un grup important de lucrări au tratat diverse aspecte cinetice ale interacţiunii ion metalic-ligand biologic. Se remarcă astfel problemele legate de influenţa catalitică a ionilor metalici şi a complecşilor asupra hidrolizei fosfoesterilor ribonucleotidelor, reacţii de transfer electronic intramolecular în complecşi ai fierului, reacţia adrenalinei cu oxigen, cinetica disocierii complecşilor platinei cu nucleotide.

Impactul liganzilor de tip macrociclic a fost evidenţiat de o serie de lucrări tratînd aplicaţiile în domeniul biomedical ca şi aspecte legate de rolul unor centri metalici în biochimie. O menţiune deosebită merită aspecte legate de energetica interacţiunilor de recunoaştere moleculară.

Complexittatea liganzilor de origine biologică duce la apariţia unor efecte neaşteptate, cum sînt echilibrele succesive intramoleculare în complecşii cu liganzi ca N,N-bis(2-hidroxietil) glicina, esterul fosforic al dihidroxiacetonei, esterul fosforic al glicerinei. In acest context trebuie menţionat efectul de creştere a stabilităţii în complecşi chelaţi cu cicluri foarte mari, între cauzele stabilizării înscriindu-se constrîngerile de ordin conformaţional din molecula ligandului, (datorate legăturilor de hidrogen, interacţiunilor hidrofobe, orientării paralele a ciclurilor din molecula ligandului) şi efectul stabilizator exercitat de ionul metalic asupra anumitor conformaţii.

România a fost reprezentată la această manifestatre ştiinţifică prin o comunicare orală şi două postere tratînd probleme legate de efectele catalitice observate în reacţii electrochimice ale complecşilor nichelului cu liganzi amino-tiolici (aminoacizi, peptide, derivaţi ai tiouracilului.

Sprijinul generos acordat de fundaţia Europeană pentru Ştiinţă (ESF) şi de mai multe instituţii şi întreprinderi din Ungaria au permis desfăşurarea lucrărilor simpozionului în condiţii optime. Eforturile depuse de Comitetul de Organizare (prezidat de prof. Imre Sóvágó) au fost încununate de succes, simpozionul oferind ocazia cercetătorilor din numeroase ţări europene şi din S.U.A. să efectueze un fructuos schimb de opinii şi să evidenţieze noile direcţii de evoluţie în domeniul chimiei compuşilor coordinativi cu importanţă biologică. In acest context Kozlowski (Universitatea din Wroclaw, Polonia) la dezvoltarea colaborării pe plan internaţional în domeniul chimiei bioanorganice.

F.G. BĂNICĂ

CATERINA AVRAM
CORNELIA LUCA
ADRIAN CARPOV

Reactivi macromoleculari utilizaţi în sinteze organice

C.Z. : 547:541.64

This paper presents the important applications of the macromolecular reagents in the organic syntheses. A macromolecular reagent is a polymer to which functional groups, that may be used as reagents, are linked. These functionalized polymers can be successfully used in the organic synthesis. During the reaction as well, the by-products remain attached to the insoluble macromolecule, thus making easier the separation of the desired product from the reaction mixture by a simple filtration. After their utilization they can be "reactivated" and thus reused.

Sinteza organică a înregistrat în ultimele două decenii progrese importante prin utilizarea reactivilor macromoleculari, care prezintă o serie de avantaje faţă de metodele folosite anterior. Aceşti reactivi fac parte din sfera cuprinzătoare a polimerilor funcţionali.

Un reactiv macromolecular este un polimer purtător de diverse grupe funcţionale reactive, care vor fi implicate în reacţii chimice.

Schema generală, după care are loc o astfel de reacţie, este următoarea [1] :

reactiv macromolecular	substrat	produsul de reacţie	produsul secundar macromolecular

P - suportul macromolecular
F - grupa funcţională

Acest tip de compuşi se pot obţine fie prin polimerizarea şi copolimerizarea monomerilor funcţionali, fie prin modificarea chimică a unor polimeri sau copolimeri.

Polimerul, care serveşte ca suport macromolecular poate fi liniar, solubil în solvenţi potriviţi sau tridimensional, cînd practic este insolubil.

Suportul macromolecular utilizat trebuie:
- să fie insolubil în mediul de reacţie sau să se umfle în solvenţi fără solubilizare;
- să prezinte stabilitate termică şi mecanică;
- să permită accesul cu uşurinţă al substratului la grupele funcţionale.

În practică se folosesc polimeri tridimensionali (reticulaţi) pentru obţinerea reactivilor macromoleculari. În funcţie de gradul de reticulare şi de condiţiile folosite în timpul preparării se deosebesc două astfel de

Chim. ECATERINA AVRAM, dr.chim. CORNELIA LUCA şi chim. ADRIAN CARPOV, Institutul de Chimie Macromoleculară "Petru Poni" - Iaşi.

suporturi şi anume: gel şi cu porozitate permanentă. Suporturile gel, care au o reticulare de 2%, prezintă o stabilitate mecanică satisfăcătoare şi o difuziune bună a substratului către grupele reactive. Cînd au o porozitate permanentă, cu o reticulare de 20% cu un monomer difuncţional, au o rezistenţă mecanică bună în stare umflată, iar suporturile obţinute cu o reticulare în jur de 50% sînt materiale rigide, foarte poroase şi datorită rezistenţei mecanice bune pot fi folosite şi la presiuni înalte.

În general sînt folosiţi copolimeri ai stirenului şi ai altor monomeri cu divinilbenzenul.

Reactivii macromoleculari sînt folosiţi cu succes în sinteze organice, datorită faptului că prezintă o serie de avantaje faţă de reactivii cu masă moleculară mică şi anume:

- utilizarea lor simplifică tehnica de lucru a unei reacţii chimice datorită uşurinţei cu care produşii de reacţie se sintetizează, se izolează şi se separă; atunci cînd se folosesc compuşi reticulaţi separarea se face printr-o simplă filtrare;
- se foloseşte adesea un exces de reactivi macromoleculari pentru mărirea vitezei sau a randamentului de reacţie;
- după utilizare ei pot fi "reactivaţi" şi astfel refolosiţi fie static, fie în coloane ca şi schimbătorii de ioni, existînd în felul acesta posibilitatea automatizării proceselor chimice, care au loc în trepte;
- insolubilitatea şi nevolatilitatea lor îi fac netoxici şi inodori, îmbunătăţindu-se astfel condiţiile de muncă în laborator sau în industrie, avantaj important faţă de utilizarea unor reactivi cu masă moleculară mică;
- se pot utiliza doi reactivi macromoleculari cu grupe funcţionale diferite în reacţie cu un substrat difuncţional, unul din produşii macromoleculari avînd rol de protector al unei grupe funcţionale a substratului, iar celălalt de reactant al celeilalte grupe funcţionale;
- reacţiile chimice, care în soluţie omogenă sînt posibile numai la "diluţii mari", pot fi conduse cu randamente relativ bune în fază eterogenă.

Tehnica utilizării reactivilor macromoleculari prezintă însă şi o serie de dezavantaje:

- obţinerea lor este costisitoare şi de lungă durată;
- reacţiile, care au loc cu ajutorul lor, pot fi în unele cazuri lente şi cu randamente scăzute;
- eliberarea produsului de reacţie de pe matricea polimeră poate să fie incompletă sau cîteodată, dacă este destul de energică, poate să determine degradarea polimerului;
- caracterizarea reacţiilor din punct de vedere cinetic şi termodinamic este încă destul de dificil de realizat, deoarece au loc în fază eterogenă.

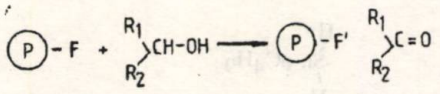
Este de remarcat că fenomenele de difuziune sînt hotărîtoare în cazul folosirii reactivilor macromoleculari şi de aceea experimentele trebuie făcute atunci cînd condiţiile de difuziune sînt facilitate de gradul de reticulare la suporturile tip gel şi mărimea porilor la suporturile cu porozitate permanentă. De asemenea, experimentatorul trebuie să coreleze aceste proprietăţi cu dimensiunile substratului folosit în reacţie şi cu ale produsului, care se formează, precum şi cu funcţionalitatea şi polaritatea acestora.

Se vor face referiri în această lucrare numai la reactivii macromoleculari, care au ca suport un copolimer reticulat, ce prezintă o serie de proprietăţi, care-l face avantajos faţă de cei liniari în utilizarea lor. Se vor prezenta tipurile de reacţii chimice întîlnite în literatură, care folosesc reactivi macromoleculari, indicîndu-se suportul macromolecular şi grupa funcţională (tabelul 1).

Reacţii de oxidare

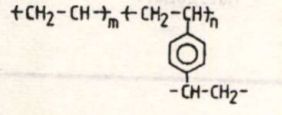
Este cunoscută folosirea reactivilor macromoleculari în oxidarea alcoolilor, fenolilor, derivaţilor halogenaţi, aminelor etc.

În general, cei folosiţi în reacţiile de oxidare sînt copolimeri de stiren-divinilbenzen, care au ataşate grupări cu acţiune oxidantă. Reacţia, care are loc în oxidarea alcoolilor, se desfăşoară conform schemei:



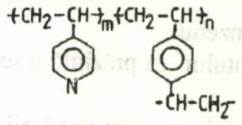
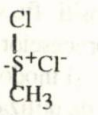
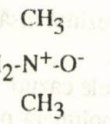
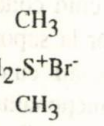
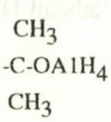
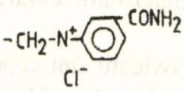
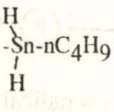
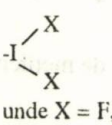
unde R_1 = H şi R_2 = radical alchil sau $R_1 = R_2$ = radical alchil.

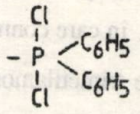
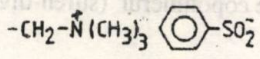
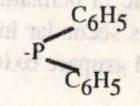
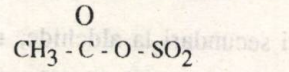
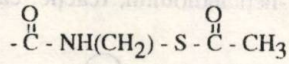
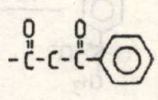
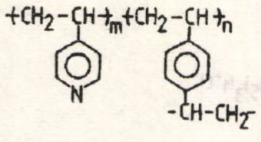
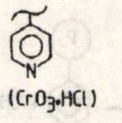
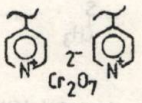
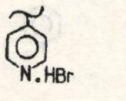
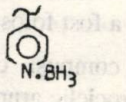
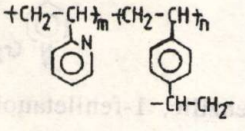
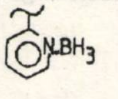
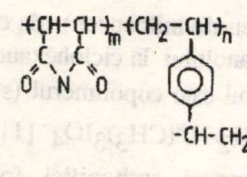
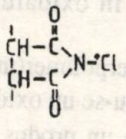
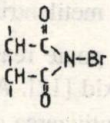
Astfel, copolimerul de stiren-divinilbenzen,



, cu grupări de metilen trimetilamoniu cromat,

Tabelul 1

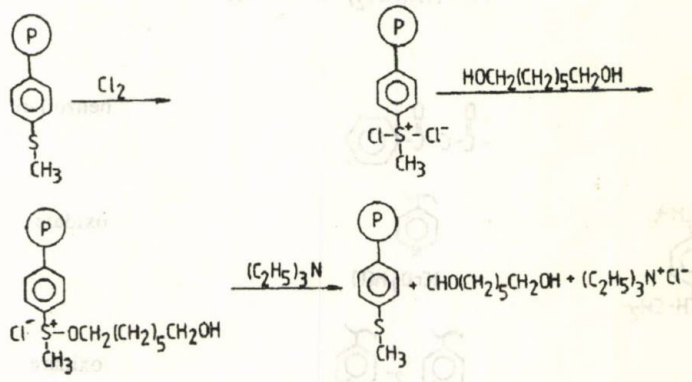
Suportul macromolecular	Grupa funcţională = R	Tipul reacţiei	Bibliografie
1. 	$-CH_2-N(CH_3)_3HCrO_4$	oxidare	2
	$N(CH_3)_3HCrO_4$	oxidare	3
	$-CH_2-N=C=N-CH(CH_3)_2$	oxidarea Moffat	4,5
		oxidarea Corey	6
	$-CH_2-N^+(CH_3)_3IO_4^-$	oxidare	11
		oxidare	13
	$-I(OCOCH_3)_2$	oxidare	14
	$-COOOH$	epoxidare	15-21
		epoxidare	22-24
	$-CH_2-N^+(CH_3)_3BH_4^-$	reducere	26,28,31
		reducere	11
		reducere	11,32
		reducere	33-35
	 unde X = F, Cl	halogenare	41,42,14

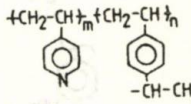
Suportul macromolecular	Grupa funcţională = R	Tipul reacţiei	Bibliografie
		halogenare	44-48
		alchilare	49
		reacţia Wittig	40,41,46, 48,50-57
		esterificare	55
		acilare	60
		benzoilare	57
2. 		oxidare	7
		oxidare	8,9
		halogenare	42
		reducere	25-27
3. 		reducere	28
		halogenare	37,38
		halogenare	39,40

$-CH_2-{}^{+}N(CH_3)_3HCrO4^{-}{}_4$ poate oxida n-octanolul, alcoolul benzilic şi ciclohexanolul, obţinîndu-se ompuşii carbonilici corespunzători [2]. Se poate utiliza ca suport macromolecular un schimbător de anioni uternic bazic, comercial, cu grupe cuaternare de amoniu, în care contraionul Cl^- a fost înlocuit cu $HCrO^-{}_4$. De asemenea, o altă grupare oxidantă poate fi cromat de trimetilamoniu, $-{}^{+}N(CH_3)_3HCrO^-{}_4$ [3], care se eagă prin atomul de azot direct de ciclul aromatic al suportului macromolecular. Grupa carbodiimidă, $-CH_2-N=C=N-CH<^{CH_3}_{CH_3}$, [4,5] se ataşează de copolimerul (stiren-divinilbenzen), conducînd oxidarea

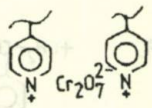
iclohexanolului la ciclohexanonă şi a alcoolului benzilic la benzaldehidă, numită oxidarea Moffat. Este mportant că, îndepărtarea ureei, care se obţine ca produs secundar în această reacţie, se face prin filtrarea olimerului de care aceasta s-a legat. De asemenea, o altă grupare oxidantă poate fi diclorura de tioanisol,

$Cl_2S^{+}Cl^-$, obţinută prin reacţia clorului cu metil sulfura copolimerului (stiren-divinilbenzen) [6], utilizat n oxidarea Corey a alcoolilor primari şi secundari la aldehide, respectiv cetone. Astfel, se elimină lezavantajul folosirii dimetilsulfurii, care este toxică şi urît mirositoare. Acest reactiv macromolecular rezintă o selectivitate bună în oxidarea 1,7-heptandiolului, reacţie, care are loc după schema :



Suportul copolimer (4-vinilpiridină-divinilbenzen),  , unde azotul piridinic este

ransformat în grupare clor cromat [7], ($CrO_3 \cdot HCl$), a fost folosit ca agent de oxidare a alcoolului benzilic, iclopentanolului, ciclohexanolului, butanolului în compuşi carbonilici corespunzători, cu randamente peste 95%. De acelaşi suport s-a ataşat la azotul heterociclic gruparea dicromatpiridiniu [8,9],

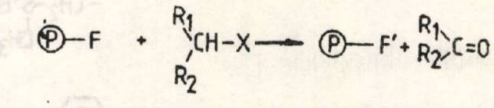


obţinîndu-se un reactiv macromolecular folosit în oxidarea alcoolului benzilic, 1-feniletanolului, iclopentanolului, n-butanolului şi 1-hexanolului.

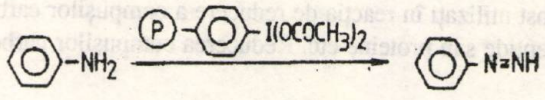
Se poate utiliza ca suport macromolecular şi un terpolimer(maleinimidă-stiren-divinilbenzen), de care se ataşează grupe de N-bromsuccinimidă [10], obţinîndu-se un oxidant al ciclohexanolului la ciclohexanonă cu randament de peste 90%. Cathecolii se oxidează cu un produs, în care suportul este copolimerul (stiren - divinilbenzen), de care se ataşează grupe periodat de metilentrimetilamoniu, $-CH_2-N^{+}(CH_3)_3IO_4^-$ [11].

Reacţia de oxidare a halogenurilor de alchil se poate realiza direct în compuşi carbonilici folosind reactivul cu masă moleculară mică, trimetilaminooxid [12]. Acesta este uşor de preparat, dar randamentul reacţiei este de 30-40%, o dificultate în plus fiind utilizarea condiţiilor de anhidritate avansată. Eliminarea

acestor dezavantaje se face folosind un reactiv macromolecular cu grupe metilendimetilaminooxid, $-CH_2-\overset{CH_3}{\underset{CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{+N-O}}}}$, legate de un copolimer(stiren-divinilbenzen) [13], iar reacţia se desfăşoară conform schemei:

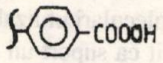


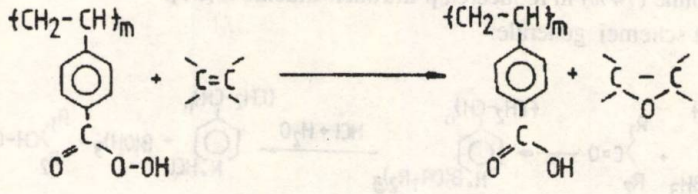
În felul acesta s-a obţinut heptanalul cu randament de 95 şi 96% plecînd de la 1-iodheptanul şi 1-bromheptanul. Amilina poate fi oxidată la azobenzen [14] cu un reactiv macromolecular al cărui suport este copolimerul (stiren-divinilbenzen), grupa ataşată este iod diacetat legată direct la ciclul aromatic, $-I(OCOCH_3)_2$, iar oxidarea se desfăşoară după reacţia:



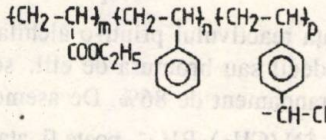
Reactii de epoxidare

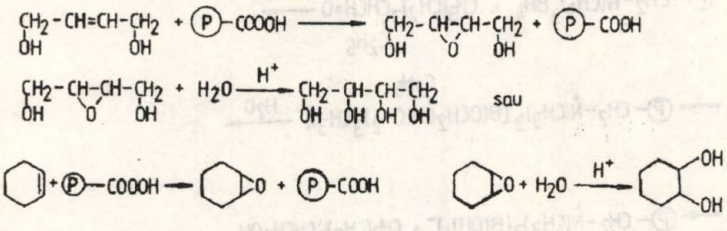
Hidrocarburile nesaturate, aldehidele etc pot fi epoxidate cu reactivi macromoleculari, ce conţin, în general, grupări de peracizi, care pot fi ataşate la catene macromoleculare.

Astfel, Harrison şi colaboratorii [15] au folosit un copolimer (stiren-divinilbenzen) cu reticulare joasă (1% şi 2%) cu grupe funcţionale de peracid aromatic,  , realizînd epoxidarea ciclohexenei, metilstirenului, ciclododecenei şi octenei la epoxizii corespunzători, conform reacţiei :



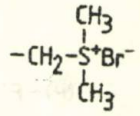
Cele mai bune randamente se obţin utilizînd copolimerul cu o reticulare de 1% [16,17]. S-au mai folosit în reacţia de epoxidare a olefinelor reactivi macromoleculari în care P este un schimbător de ioni cu grupări carboxilice, care au fost transformate în grupe percarboxilice [18-20].

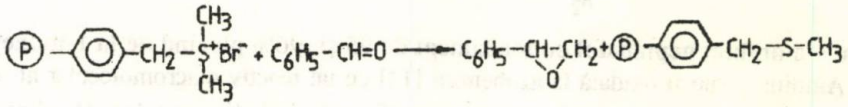
Helfferich şi colaboratorii [21] au realizat epoxidarea ciclohexenei şi butendiolului folosind un terpolimer (acrilat de etil-stiren-divinilbenzen),  care printr-o anumită funcţionalizare poate prezenta grupe percarboxilice şi sulfonice, -COOOH şi $-SO_3H$. Grupările percarboxilice determină epoxidarea, iar grupările sulfonice sînt catalizatori ai reacţiei epoxizilor cu apa pentru a forma dioli. Reacţia poate fi schematizată după cum urmează:



Ciclohexena se poate epoxida cu un reactiv macromolecular, al cărui suport este un copolimer de acid acrilic şi divinilbenzen, în acest caz grupa funcţională fiind de peracid alifatic [20].

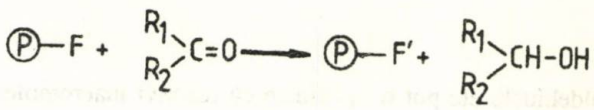
Reacţia de epoxidare a benzaldehidei la stirenoxid a fost realizată folosind un copolimer(stiren-divinilbenzen), cu grupe funcţionale de bromură de metilendimetilsulfoniu, [22 - 24], conform reacţiei :





Reacţii de reducere

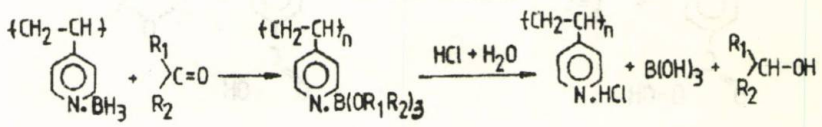
Reactivii macromoleculari au fost utilizaţi în reacţia de reducere a compuşilor carbonilici, halogenurilor, clorurilor acide, disulfurilor din peptide sau proteine etc. Reducerea compuşilor carbonilici are loc conform reacţiei:

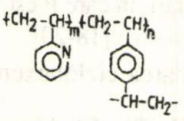
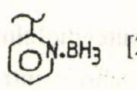


Un agent de reducere eficient, aşa cum se cunoaşte, este borohidrura, care prin ataşare la suporturi adecvate, poate forma reactivi macromoleculari utilizabili în reacţia amintită.

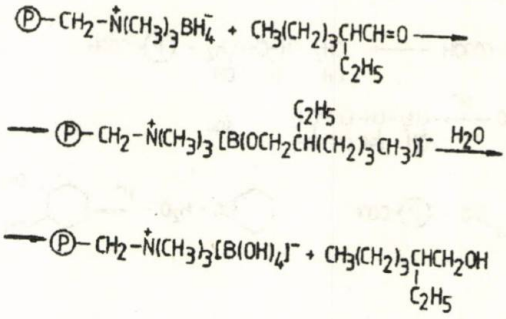
Astfel, Hallensleben [25, 26] a folosit ca suport un terpolimer (4-vinilpiridină-stiren-divinilbenzen), care prin funcţionalizare, obţine un reactiv macromolecular cu unităţi de borohidrură de 4-vinilpiridiniu, utilizat cu randamente bune (74%) în reducerea p-nitrobenzaldehidei [27].

Reacţia are loc conform schemei generale:



Un alt agent de reducere eficient, folosit în transformarea octanalului la octanol este copolimerul (2-vinilpiridină-divinilbenzen),  , cu grupe funcţionale borohidrură legate de azotul heterociclic,  [28].

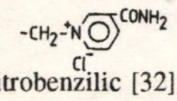
Dacă se modifică suprafaţa reactivului printr-o alchilare parţială a unităţilor de 2-vinilpiridiniu, de exemplu cu bromura de dodecil sau bromura de etil, se obţine un produs, care reduce octanalul la temperatura camerei cu un randament de 86%. De asemena, o altă grupă reducătoare, borohidrura de metilentrimetilamoniu, $-CH_2-{}^{+}N(CH_3)_3BH_4^-$, poate fi ataşată la un suport, care este un copolimer (stiren-divinilbenzen), cu structura de gel sau cu porozitate permanentă, care transformă 2-etilhexanalul în 2-etilhexanolul [26, 28, 29] conform reacţiei :

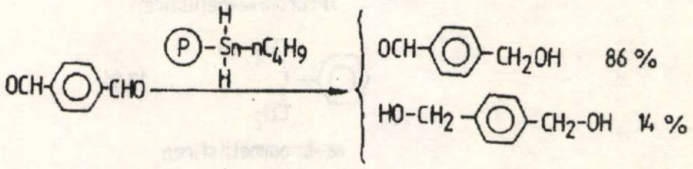


Acelaşi reactiv macromolecular a fost folosit în reacţia de reducere a benzaldehidei la alcoolul benzilic [30, 31].

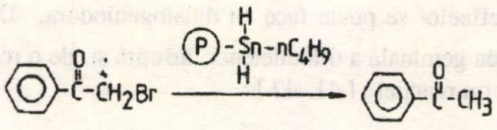
Hodge şi colaboratorii [11] au folosit reactivul macromolecular copolimer (stiren-divinilbenzen), ce posedă gruparea funcţională dimetilalcoxihidrura de aluminiu, $-\overset{\displaystyle CH_3}{\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-OAlH_4$, în reacţia de reducere a cetonelor.

La un schimbător de anioni acrilic, gel sau cu porozitate permanentă se poate ataşa grupa funcţională borohidrură cuaternară de amoniu, obţinîndu-se un reactiv macromolecular cu acţiune reducătoare asupra benzaldehidei [29].

Reacţia de reducere a p-benzochinonei s-a realizat cu randament satisfăcător folosind un reactiv macromolecular, care are ca suport copolimerul (stiren-divinilbenzen), la care s-au ataşat grupe metilen nicotinamide,  [11]. Acelaşi reactiv a fost utilizat pentru reducerea p-nitrobenzaldehidei la alcoolul p-nitrobenzilic [32]. De asemenea, o altă grupare reducătoare a compuşilor carbonilici este dihidrura de n-butilstaniu [33-35] ataşată de suportul copolimer (stiren-divinilbenzen) macroporos, care reacţionează selectiv cu compuşii dicarbonilici. De exemplu, aldehida tereftalică se reduce conform reacţiei:

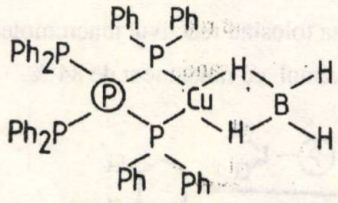


Reactivul macromolecular prezentat poate fi utilizat la reducerea selectivă a halogenurilor alchilice sau arilice, cînd acestea prezintă şi alte grupări funcţionale capabile de reducere [34, 35]. Astfel, 1-Br-acetofenona este redusă la acetofenonă în randament de 90% conform reacţiei :



Bromura de benzil sau iodura de octil sînt reduse la toluen sau octan cu randamente de 98%.

De asemenea, o altă grupă reducătoare poate fi bis(difenilfosfina) tetrahidroborură de cupru, ataşată la un suport insolubil, copolimer(stiren-divinilbenzen), formînd un reactiv macromolecular cu structura [36]:

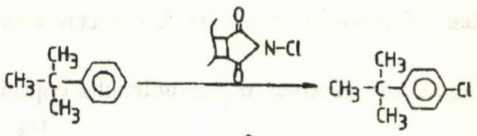


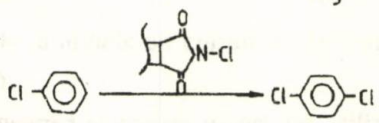
Acesta a fost folosit în reacţia de transformare a clorurii de benzoil în benzaldehidă cu randament de 73%. Reacţia se desfăşoară în condiţii blînde, dar se utilizează o cantitate mare de reactiv macromolecular, fapt ce constituie un inconvenient.

Reacţii de halogenare

Sînt cunoscuţi reactivii macromoleculari cu ajutorul cărora s-a realizat halogenarea hidrocarburilor aromatice, olefinelor liniare sau ciclice, alcoolilor, acizilor, cetonelor etc.

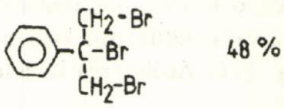
Astfel, pentru clorurarea hidrocarburilor aromatice substituite se foloseşte un reactiv macromolecular format dintr-un suport, ce este copolimer (maleinimidă-divinilbenzen), cu grupe funcţionale N-clormaleinimidă [37, 38]. Reacţia are loc în modul următor :





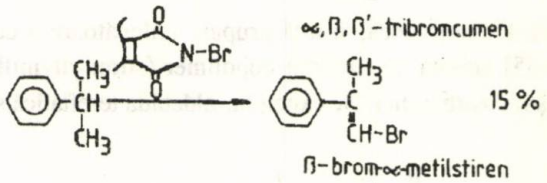
sau :

Reacţia de bromurare se poate realiza cu un reactiv macromolecular care are acelaşi suport ca cel menţionat cu deosebirea că grupele funcţionale sînt de N-brommaleinimidă, [39,40].



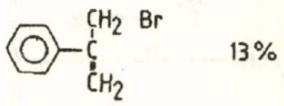
48 %

∝,β,β'-tribromcumen



15 %

β-brom∝-metilstiren



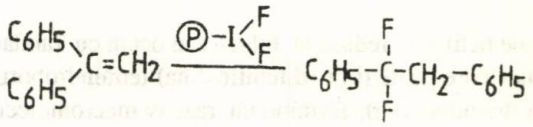
13 %

∝-brommetilstiren

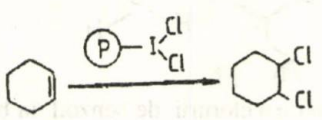
S-a constatat că în afară de α,β,β'-tribromcumen, care este produsul de bromurare, se obţin produşi secundari în urma reacţiei de dehidrobromurare. Produşii B şi C, respectiv β-brom α-metilstiren şi α-brommetilstirenul, se obţin cu randamente scăzute.

Dacă se foloseşte un exces de reactiv macromolecular se măreşte randamentul în α,β,β'-tribromcumen.

Reacţia de halogenare a olefinelor se poate face cu dihalogeniodura, -IX_2, ataşată la un copolimer de stiren-divinilbenzen. Fluorurarea geminală a difeniletenei însoţită şi de o rearanjare a produsului de reacţie are loc în condiţii blînde conform reacţiei : [41, 42] :

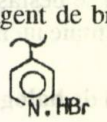


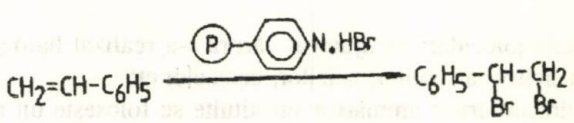
Hallensleben [14] a clorurat ciclohexena folosind reactivul macromolecular prezentat unde X = Cl. Reacţia are loc la 36^0C şi se obţine diclorciclohexanul cu randament de 84 %.



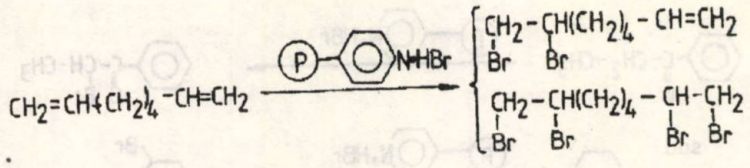
De asemenea, se poate realiza o bromurare selectivă a alchenelor [43], folosind ca agent de bromurare terpolimerul (4-vinil-piridină-stiren-divinilbenzen) cu gruparea bromhidrat de piridiniu [17].

În cele mai multe cazuri produşii bromuraţi s-au obţinut cu randamente foarte bune.





sau

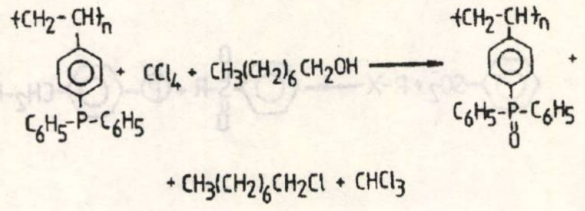


Transformarea alcoolilor în cloruri de alchil are loc cu un reactiv macromolecular, care are ca suport copolimerul (stiren-divinilbenzen) cu reticulare 2%, iar grupa funcţională reactivă este difenilfosfină,

, [44,45].

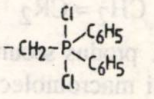
Regen şi colaboratorii [45] au obţinut 1-cloroctanul, 1-clordodecanul, clorciclohexanul, clorcicloheptanul cu randamente de 90% plecînd de la alcoolii respectivi.

Reacţiile au loc în tetraclorură de carbon :

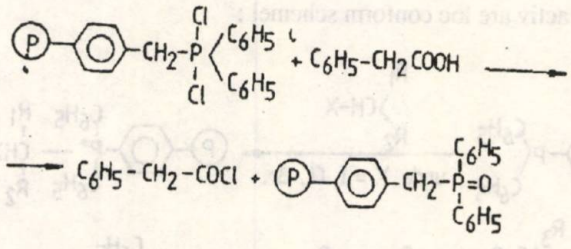


Mecanismul acestei reacţii a fost studiat şi elucidat [46], constatîndu-se că structura suportului macromolecular influenţează reactivitatea grupelor funcţionale [47]. Astfel, la un grad de reticulare al polimerului de 15% se pot obţine cloruri de alchil cu randament ridicat. Aceasta sugerează o mobilitate a catenei macromoleculare, ceea ce permite o difuziune eficientă a substratului spre grupele reactive. Cînd gradul de reticulare creşte la 25% randamentul produsului de reacţie scade considerabil, ca să ajungă la zero pentru o reticulare de 37%.

Relles şi colaboratorii [48] au transformat alcoolul benzilic în clorura de benzil folosind un reactiv macromolecular pe un suport de tip copolimer (stiren-divinilbenzen), de care s-a ataşat grupa metilendiclordifenilfosfina,

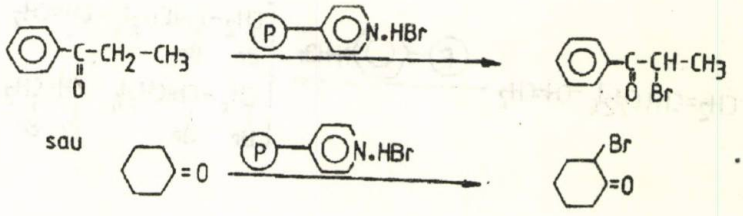


Utilizînd acelaşi reactiv s-a obţinut clorura acidului fenilacetic [48] conform reacţiei :



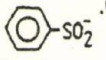
Racţia de halogenare a acetofenonei s-a făcut cu reactivul obţinut de H.M.Relles avînd loc cu randament satisfăcător, iar produsul de reacţie obţinut este clorstirenul, $C_6H_5-C(Cl)=CH_2$, [48].

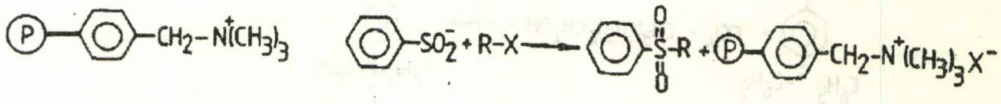
Cetonele pot fi bromurate printr-o reacţie de substituţie a hidrogenului de la atomul de carbon vecin grupării carbonilice, folosind un reactiv macromolecular cu suport copolimerul (4- vinil-piridină-divinilbezen), avînd ca grupare reactivă bromhidratul de piridiniu [43] :



Reacţii de alchilare

O metodă de obţinere a sulfonelor constă în substituţia nucleofilă, care are loc între derivaţii halogenaţi şi p-toluensulfinatul de tetrabutilamoniu, reacţie care se desfăşoară cu randament scăzut, 50% şi cu un exces de reactiv.

Manescalchi şi colaboratorii [49] au realizat alchilfenilsulfone cu randamente peste 90% din derivaţii halogenaţi, folosind un reactiv macromolecular, care este de fapt un schimbător de anioni puternic bazic, ce are drept contraion benzensulfinatul,  .Ca derivaţi halogenaţi au fost folosiţi : iodura de metil, iodura de *n*-propil, bromura de *n*-hexil, clorura de benzil etc. Reacţia are loc conform schemei :



Reacţia Wittig

Această reacţie se aplică în obţinerea alchenelor pornind de la un compus carbonilic. Reacţia clasică are loc printr-o suită de operaţii şi anume: trifenilfosfina reacţionează cu bromura de metil, apoi cu o bază tare ca fenillitiu, obţinîndu-se trifenilfosfinmetilena,

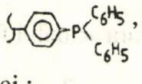
$$Ph_3 + CH_3Br \rightarrow Ph_3P\text{-}CH_3\ ^+Br^-$$

$$Ph_3P\text{ - }CH_3\ ^+Br^- + C_6H_5Li \rightarrow Ph_3P = CH_2 + C_6H_6 + LiBr$$

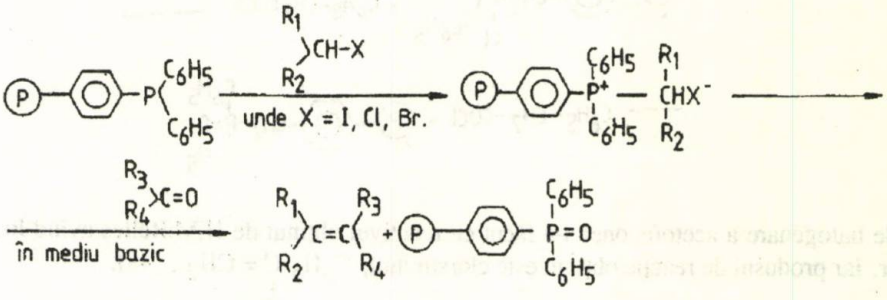
trifenilfosfinmetilena

care reacţionează cu aldehide sau cetone determinînd obţinerea alchenelor :

$$Ph_3P = CH_2 + O = CR_2 \rightarrow Ph_3P = O + CH_2 = CR_2$$

Această metodă are dezavantajul că oxidul de trifenilfosfină, produs secundar, este greu de îndepărtat. Acest dezavantaj a putut fi înlăturat prin folosirea reactivului macromolecular pe un suport de stiren-divinilbenzen cu grupe funcţionale de difenilfosfină,  , [40,41,50].

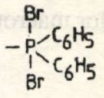
Reacţia Wittig cu acest reactiv are loc conform schemei :

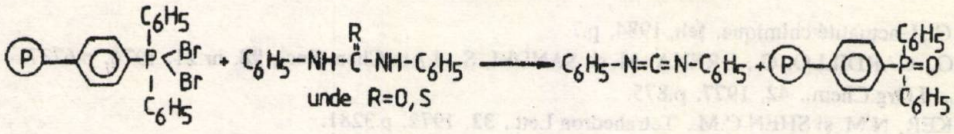


După reacţie, produsul secundar, oxidul de difenilfosfină, este legat de polimerul insolubil şi îndepărtat prin simpla filtrare [45,48,51-57].

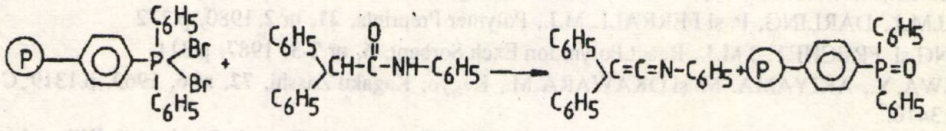
Alchenele, ce se obţin prin această metodă, sînt de puritate mare, iar randamentele reacţiilor sînt de 90-94%.

Reacţii de deshidratare

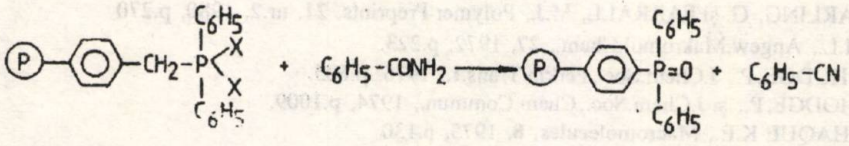
Recent s-au preparat carbodiimide [58] folosind un reactiv macromolecular, ce are drept suport copolimerul (stiren-divinilbenzen) şi grupa funcţională reactivă difenildibromfosfina,  , pornind de la derivaţi de uree sau tiouree. Reacţia care are loc, este următoarea :



Cu randament de 90% folosind acelaşi reactiv s-au transformat amidele N-substituite în cetenimine, [58] :

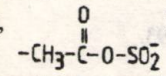


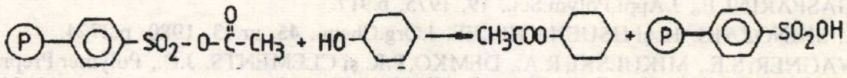
Folosind acelaşi suport macromolecular iar grupa funcţională metilendihalodifenilfosfina se pot obţine nitrili pornind de la amide [48, 59] conform reacţiei :

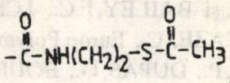


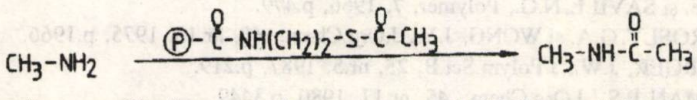
Reacţii de acilare şi esterificare

Se cunosc în literatură reactivi macromoleculari cu grupe funcţionale de anhidride, care s-au folosit în reacţia de acilare a aminelor şi a alcoolilor, obţinîndu-se amide, respectiv esteri.

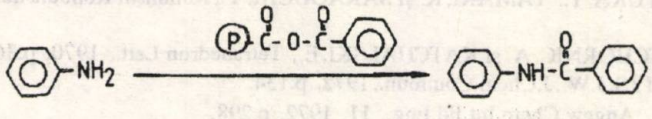
Ang şi colaboratorii [55] au folosit un suport, copolimerul (stiren-divinilbenzen) cu grupe funcţionale acetilbenzensulfonat,  în esterificarea metanolului, etanolului, n-propanolului, izo-propanolului, fenolului şi ciclohexanolului, reacţii, care se desfăşoară cu randament de 100%, conform schemei:



Aminele alifatice primare sau secundare, ca n-butilamina, n-propilamina, dimetilamina, dietilamina sau metilamina, pot fi acilate cu un reactiv macromolecular, avînd grupele  ataşate de un copolimer (striren-divinilbenzen); se obţin randamente de 60-95% [60].



Reacţia de benzoilare a anilinei se poate face cu grupe anhidridă benzoică ataşate de un copolimer (stiren-divinilbenzen).



Dacă exemplele date se referă la cazuri relativ simple, trebuie remarcate cîteva direcţii noi de utilizare a acestor reactivi în diverse faze de sinteză a unor molecule cu structuri complicate cum sînt cele ale unor medicamente, pesticide, mai ales din clasa feromonilor, substanţelor fotosensibile etc, unde datorită sensibilităţii şi polifuncţionalităţii moleculelor se justifică pe deplin utilizarea reactivilor macromoleculari.

Un alt capitol, în care se utilizează reactivi macromoleculari, este cel al peptidelor, acizilor nucleici etc, prin metoda Merrifield, lucrări încununate cu Premiul Nobel. O demonstrație a interesului pentru utilizarea reactivilor macromoleculari o reprezintă organizarea periodică a unor manifestări științifice, care privesc atît sinteza reactivilor macromoleculari cît și utilizarea lor [61-64].

Bibliografie

1. GELBARD, G., L'actualité chimique, feb. 1984, p.7
2. CAINELLI, G., CARDILLO, G., ORENA, M. și SANDRI, S., J.Am.Chem.Soc., **98**, nr.21, 1976, p.6737.
3. REGEN, S.L., J.Org.Chem., **42**, 1977, p.875.
4. WEINSHENKER, N.M. și SHEN C.M., Tetrahedron Lett., **32**, 1972, p.3281.
5. WEINSHENKER, N.M. și SHEN, C.M., Tetrahedron Lett., **32**, 1972, p.3285.
6. CROSBY, G.A., WEINSHENKER, N.M. și UH, H.S., J.Am.Chem.Soc., **97**, nr.8, 1975, p.2232.
7. FRÉCHET, J.M.J., WARNOCK, J. și FERRALL, M.J., J.Org.Chem., **43**, nr.13, 1978, p.2618
8. FRÉCHET, J.M.J., DARLING, P. și FERRALL, M.J., Polymer Preprints, **21**, nr.2, 1980, p.272
9. LI NAI HONG și FRÉCHET, J.M.J., React.Polym.Ion Exch.Sorbent, **6**, nr.2-3, 1987, p.311.
10. YANAGISAWA, Y., AKIYAMA, M. și OKAWARA, M., Kagyo, Kagaku Zasshi, **72**, nr.6, 1969, p.1319; C.A., 71, 1969, 113410t.
11. HODGE, P. și SHERRINGTON, D.G., Eds. "Polymer Supported Reactions in Organic Synthesis", Wiley, London, 1980.
12. FRAZEN, V., Org.Synth.Coll., **5**, 1973, p.872.
13. FRÉCHET, J.M.J., DARLING, G. și FARRALL, M.J., Polymer Preprints, **21**, nr.2, 1980, p.270
14. HALLENSLEBEN, M.L., Angew.Makromol.Chem., **27**, 1972, p.223.
15. HARRISON, C.R., și HODGE, P., J.Chem.Soc., Perkin Trans.**I**., 1976, p.605.
16. HARRISON, C.R. și HODGE, P., și J.Chem.Soc., Chem.Commun., 1974, p.1009.
17. FRÉCHET, J.M.J., și HAQUE K.E., Macromolecules, **8**, 1975, p.130
18. TAKAGI, T., J.Appl.Polym.Sci., **19**, 1975, p.1648.
19. TAKAGI, T., J.Polym.Sci., B, **5**, 1967, p.1031.
20. TAKAGI, T., J.Polym, Sci., B, **12**, 1974, p.681.
21. HELFFERICH, F. și LUTEN, D.B., J.Appl.Polym.Sci., **8**, 1964, p.2899.
22. TANIMOTO, S., HORIKAWA, J. și ODA, R., Kogyo Kagaku Zasshi, **70**, nr.7, 1967, p.1269; C.A., 68, 1968, 69406.
23. TANIMOTO, S., HORIKAWA, J. și ODA, R., Yuki Gasei Kagaku Kyokai Shi, **27**, nr.10, 1969, p.989; C.A., 72, 1970, 32306g.
24. TANIMOTO, S., MIYAKE, T. și OKANO, M., Synth.Commun., **4**, 1974, p.193.
25. HALLENSLEBEN, M.L., J.Polym.Sci., Symposium **47**, 1974, p.1.
26. HALLENSLEBEN, M.L., Z.Naturforsch., Teil B, **28**, 1973, p.540.
27. CERNIA, E. și GASPARINI, F., J.Appl.Polym.Sci., **19**, 1975, p.917.
28. MENGER, F.M., SHINOZAKI, H. și HSUEH-CHI LEE, J.Org.Chem., **45**, nr.13, 1980, p.2724.
29. COOK, M.M., WAGNER, S.E., MIKULSKI, R.A., DEMKO, P.R. și CLEMENTS, J.C., Polymer Preprints, **19**, nr.2, 1978, p.414.
30. GIBSON, H.W. și BAILEY, F.C., J.Chem.Soc., Chem.Commun., 1977, p.815
31. ALAMI, S. și CAZE, C., Europ.Polym.J., **23**, nr.11, 1987, p.883.
32. TINTILLEIER, P., DUPAS, G., BOURGUIGNON, J. și QUEGUINER, G., Polym.Bull., **16**, nr.4, 1986, p.331.
33. LINSDEY, A.S., HUNT, S.E. și SAVILL, N.G., Polymer, **7**, 1966, p.479.
34. WEINSHENKER, N.M., CROSLY, G.A. și WONG, J.Y., J.Org.Chem., **40**, nr.13, 1975, p.1966.
35. MILLER, B.L., și HESHBERGER, J.W., J.Polym.Sci.B, **25**, nr.5, 1987, p.219.
36. SORRELL, T.N. și PEARLMAN, P.S., J.Org.Chem., **45**, nr.17, 1980, p.3449.
37. YAROSLAVSKY, C. și KATCHALSKI, E., Tetrahedron Lett., 1972, p.5173.
38. NISHINO, J., KONDO, S., YURA, T., TAMAKI, K. și SAKAGUCHI, Y., Kobunshi Ronbunshu, **31**, 1974, p.244; C.A., 81, 1974, 120123m.
39. YAROSLAVSKY, C., PATCHORNIC, A. și KATCHALSKI, E., Tetrahedron Lett., 1970, p.3629.
40. McKINLY, S.W. și RAKSHYS, J.W., J.Chem.Commun., 1972, p.134.
41. HEITZ, W. și MICHELS R., Angew.Chem.Int.Ed.Eng., **11**, 1972, p.298.
42. ZUPAN, M. și POLLAK, A., J.Chem.Soc., Chem.Commun., 1975, p.715.
43. FRÉchet, J.M.J., FARRALL, M.J. și NUYENS, L.J., J.Macromol, Sci., Chem., A **11**, nr.3, 1977, p.507.
44. HODGE, P. și RICHARDSON, G., J.Chem.Soc., Chem.Commun., 1975, p.622.
45. REGEN, S.L. și LEE, D.P., J.Org.Chem., **40**, 1975, p.1669.

46. HARRISON, C.R. şi HODGE, P., J.Chem.Soc., Chem.Commun, 1978, p.813.
47. SHERRINGTON, D.C., CRAIG, D.J., DAGLEISH, J., DOMIN, G., TYLOR, J. şi MECHAN, G.V., Eur.Polym.J., **13**, 1977, p.73.
48. RELLES, H.M. şi SCHLUENZ, A.G., J.Am.Chem.Soc., **96**, 1974, p.6469.
49. MANESCALCHI, F., ORENA, M. şi SAVOIA, D., Synthesis, 1979, p.445.
50. CAMPS, F., CASTELLS, J., FONT, J. şi VELA, F., Tetrahedron Lett., 1971, p.1715.î
51. CLARKE, S.D., HARRISSON, C.H. şi HODGE, P., Tetrahedron Lett., 1980, p. 1375.
52. HEITZ, W. şi MICHELS, R., Justus Liebigs Ann.Chem., 1973, p.227.
53. BERNARD, M. şi FORD, W.T., J.Org.Chem., **48**, 1983, p.326.
54. MICHELS, R. şi HEITZ, W., Makromol.Chem., **176**, 1975, p.245.
55. ANG, T.L. şi HARWOOD, H.J., J.Macromol.Sci.Chem., A **7**, nr.5, 1973, p.1079.
56. SHAMBU, M.B., şi DIGENIS, G.A., J.Chem.Soc., Chem.Commun., 1974, p. 619.
57. SHAMBU, M.B. şi DIGENIS, G.A., Tetrahedron Lett., 1973, p.1627.
58. AKELAH, A. şi EL-BORAI M., Polymer Commun., **21**, 1980, p.255.
59. HARRISON, C.R., HODGE, P. şi ROGERS, W.G., Synthesis, 1977, p.41.
60. GOSSELET, M., SEBILLE, B> şi BUVET, R., Eur.Polym.J., **15**, 1979, p.1079.
61. PILLAI, V.N.R. şi MUTTER, M., Synthetic and Structural Problems, Akademie-Verlag, Berlin, 1983, p.119.
62. xxx 3rd International Conference on Polymer Supported Reactions in Organic Chemistry July 6-11, 1986, Ierusalim, Israel, organizat de The Weizmann Institute of Science and The Israel Chemical Society.
63. xxx 30th Microsymposium on Macromolecules Polymer-Supported Organic Reagents and Catalysts, July 6-9, 1987, Prague.
64. xxx MACROLUX-88, April 6-8, 1988, Luxembourg, Organised by Macro Group UK on behalf of European Polymer Federation.

Intrat în redacţie : 26 VII 1990

recenzii

HELLMUT YORK, WERNER FUNK, WALTER FISCHER, HANS WIMMER: **Cromatografia pe strat subţire, Reactivi şi metode de detecţie fizico - chimice.** Thin Layer Cromatography, Reagents and Detection Methods, Physical and Chemical Detection Methods : Fundamentals, Reagents I, VCH Verlagsgesellschaft mbH, D-6940 Weinheim, 1990, 464 pag.

In cromatografia pe strat subţire şi în general, în cromatografia plană, metodele de detecţie au un rol primordial, dar cu toate acestea ele nu au fost tratate în mod special pînă acum. De obicei, aceste metode erau prezentate în cărţile de specialitate la exemple practice de separare sau, în cel mai fericit caz, într-un capitol separat.

Volumele elaborate de specialiştii York, Funk, Fischer, Wimmer, şi anume : " Physical and Chemical Detection Methods ", "Radiometric Detection Methods" şi "Biochemical and Biological Detection Methods" vor umple acest gol în literatura de specialitate. Aceste date vor fi de mare folos analiştilor, care lucrează în domeniul cromatografiei plane, astfel că ei vor putea optimiza în mod separat procesul de separare de cel de detecţie .

Revenind la volumul "Physical and Chemical Detection Methods: Fundamentals, Reagents", se observă ca el cuprinde două părţi, şi anume : "Metode de detecţie" şi " Reactivi în ordine alfabetică". Metodele de detecţie sînt grupate în metode de detecţie fizică şi metode de detecţie chimică, astfel că permit experimentatorului alegerea metodelor optime scopului propus.

Alături de acest metode, autorii prezintă un capitol separat cu probleme de documentaţie şi sugestii pentru experţii în cromatografie.

În partea a doua a cărţii sînt prezentaţi o serie de reactivi utilizaţi în detecţia cromatografică. Descrierea lor, modul de preparare a soluţiilor, modul de utilizare, precum şi reacţia, care are loc între reactiv şi substanţa de detectat, reprezintă un sprijin real pentru cel care efectuează o separare cromatografică, indiferent dacă este chimist, farmacist, biolog sau medic.

Cititorul, care lecturează această carte, primeşte informaţiile necesare pentru separarea şi identificarea unor clase de substanţe prin cromatografia pe strat subţire. Pentru o documentaţie mai profundă se pot utiliza indicaţiile bibliografice, care sînt în număr destul de mare în această carte.

CONSTANTIN MĂRUŢOIU

DUMITRU JIANU
ILIE BUCUR
ILIE SIMINICEANU
ELENA POPA
IVONA MOLDOVEANU
NICOLAE GEORGESCU
LUCIA BEJAN

Utilizarea gazelor naturale cu conţinut de hidrocarburi superioare la obţinerea gazului de sinteză

C.Z.: 66.02/ 661.7

The paper presents the implications of the natural gas containing high hydrocarbons utilization in the ammonia manufacturing process, on plants designed to use high methane concentration natural gases. An improved process for the production of ammonia in the conventional plants, from natural gas having a great concentration of higher hydrocarbons, is proposed -

In ultimii ani producerea gazelor asociate din producţia de gaze naturale a ţării este în continuă creştere. Gazele asociate conţin pe lîngă metan şi hidrocarburi superioare, iar instalaţiile chimice au fost proiectate pentru gaze naturale cu conţinut ridicat de metan. Prin urmare, procesele chimice de cele mai multe ori sînt îngreunate de prezenţa hidrocarburilor superioare. Pentru aceasta în cazul instalaţiilor existente, trebuie efectuate modificări pentru creşterea flexibilităţii fluxului , respectiv la schimbarea compoziţiei materiei prime. In cazul noilor instalaţii chimice, care utilizează gazele naturale, problema flexibilităţii fluxurilor tehnologice la schimbarea compoziţiei materiei prime trebuie pusă încă din faza de proiectare.

Cei mai mari consumatori de gaze naturale din industria chimică românească sînt instalaţiile de amoniac, acetilenă şi metanol. In funcţie de procedeul respectiv, implicaţiile utilizării gazelor naturale cu conţinut de hidrocarburi superioare sînt diferite de la un procedeu la altul.

După cum se ştie, din zona petrolieră a Olteniei se exploatează importante cantităţi de gaze asociate.

Efectuînd analiza probelor de gaze prelevate de la mai multe sonde din această zonă au rezultat următoarele:

- conţinutul de metan este cuprins între 80-90%, şi doar la cîteva din acestea a fost sub 80%;
- conţinutul de etan este cuprins între 3-6% la majoritatea sondelor, iar peste 6% pînă la maxim 9% doar la un număr mic;
- celelalte hidrocarburi în ordinea crescătoare a masei moleculare se prezintă astfel: propanul între 1-4% maxim 7%; butanul între 0,5-3% maxim 5%; pentanul în jurul lui 1%; hexanul şi heptanul sub 1% ;
- conţinutul de gaze inerte (formate din azot şi CO_2) este cuprins între 1-3% maxim 4%.

De asemenea, comparativ cu gazul metan, aceste gaze au un conţinut mai ridicat de compuşi organici cu sulf.

Reformarea cu abur a gazelor naturale.

Reformarea cu abur a gazelor naturale cu conţinut de hidrocarburi superioare este un proces complex, despre al cărui mecanism nu există un punct de vedere unitar în literatură [1, 2].

Astfel, după unii autori, transformarea hidrocarburilor se face direct la CO, CO_2 şi H_2 conform reacţiilor:

$$C_nH_{2n+2} + nH_2O = nCO + (2n+1)H_2 \quad (1)$$

Ing. DUMITRU JIANU , dr.chim. ILIE BUCUR şi ing. ELENA POPA, Centrul de Cercetări pentru Ingrăşăminte Chimice - Craiova. Ing. ILIE SIMINICEANU, Institutul Politehnic - Iaşi. Facultatea de Chimie Industrială, chim. IVONA MOLDOVEANU, chim. NICOLAE GEORGESCU şi chim. LUCIA BEJAN, Academia Română. Institutul de Chimie Fizică

$$C_nH_{2n+2} + 2nH_2O = nCO_2 + (3n+1)H_2 \quad (2)$$

Alţi cercetători consideră că transformarea se face prin faza intermediară de metan:

$$C_nH_{2n+2} + (n-1)H_2 = nCH_4 \quad (3)$$

după care acesta se transformă conform reacţiilor:

$$CH_4 + H_2O = 3H_2 + CO \quad (4)$$

$$CO + H_2O = CO_2 + H_2 \quad (5)$$

Odată cu creşterea conţinutului de hidrocarburi superioare, creşte şi pericolul depunerii de cărbune pe catalizator, în special la partea superioară a tuburilor. Depunerea de cărbune se face conform reacţiei (2):

$$2CO = C + CO_2 \quad (6)$$

$$CH_4 = C + 2H_2 \quad (7)$$

$$C_nH_m \longrightarrow \text{polimeri} \longrightarrow \text{cărbune} \quad (8)$$

Reacţiile (7), (8), au loc la temperaturi ridicate, iar reacţia (8) poate avea loc pe suprafaţa nichelului sau prin cracare, fie pe suport, fie în fază gazoasă, la temperaturi mai scăzute.

Depunerea de cărbune depinde de natura catalizatorului şi de activitatea lui. Acest fenomen negativ va avea loc dacă ritmul depunerii de cărbune din reacţia de cracare este mai mare decît ritmul eliminării carbonului, prin reacţia cu aburul pentru formarea de CO şi H_2.

Admiţînd că reformarea cu abur a alcanilor trece prin faza intermediară de metan, conform reacţiei (3), analiza termodinamică a acestor reacţii arată că, acestea sînt slab exoterme, iar exotermicitatea creşte odată cu creşterea masei moleculare. Deci, această transformare este favorizată de temperaturi mai coborîte şi are loc la partea superioară a tuburilor reformerului. Se poate spune că are loc mai întîi procesul de prereformare a hidrocarburilor superioare. In acest sens firma Kellogg a propus realizarea unei prereforme, care să utilizeze o sursă de căldură de nivel mediu.

Implicaţiile utilizării gazelor naturale cu conţinut de hidrocarburi superioare asupra procesului tehnologic de fabricare a amoniacului

Considerînd o instalaţie convenţională de fabricare a amoniacului, s-a efectuat un calcul plecînd de la următoarele ipoteze:

- instalaţia este alimentată cu 1 000 kmoli/h metan pur şi apoi cu gaze naturale de compoziţii diferite, astfel încît producţia de amoniac să rămînă constantă;
- s-a considerat că gazele naturale conţin numai metan, etan, propan, butan şi inerte.

Tabelul 1

INFLUENŢA MODIFICĂRII COMPOZIŢIEI GAZELOR NATURALE ASUPRA UNOR PARAMETRI DINTR-O INSTALAŢIE CONVENŢIONALĂ DE FABRICARE A AMONIACULUI

Compoziţia gazelor naturale, % volum					Creşterea (scăderea) următorilor parametri, %			
CH_4	C_2H_6	C_3H_8	C_4H_{10}	inerte	Debitul masic	Debitul volumic	CO respectiv CO_2 rezultat	Puterea calorică
100	0	0	0	0	100	100	100	100
95	2	1	0,5	1,5	103,6	97,2	101,4	103
90,2	5	2,2	1	1,6	104,8	92,8	102,9	108,2
85,1	7,9	3,4	1,7	1,9	106	88,5	104,4	113,4
80,1	10,6	4,7	2,4	2,2	107	85,6	105,7	119
75	13,4	6,2	3,1	2,3	107,6	80,6	107	125
70,2	15,5	7,8	3,9	2,6	108,6	77,2	108,2	130,6

Plecînd de la aceste ipoteze s-au calculat compoziţia (în volum) a gazelor naturale, debitul masic şi volumic, puterea calorică şi cantităţile de CO, respectiv CO_2, care rezultă. Valorile absolute obţinute s-au raportat la varianta cu gaz metan pur şi s-au obţinut în procente modificările care se produc prin schimbarea compoziţiei gazelor naturale. La varianta de bază cu gaz metan pur pentru toţi parametrii s-a plecat de la 100%.

Rezultatele sînt redate în tabelul 1 de unde reiese că:

- Debitul de gaze naturale de proces se modifică odată cu schimbarea compoziţiei, astfel încît debitul masic creşte uşor, iar cel volumic scade.

Aceasta are implicaţii asupra compresorului de pe o parte, iar pe de altă parte debitul, care trebuie preluat de compresor pentru a se menţine faza de sinteză la aceeaşi încărcare, trebuie recalculat.

- Puterea calorică a gazelor naturale cu conţinut de hidrocarburi superioare creşte odată cu creşterea masei moleculare a acestora. Cu toate acestea, furnizorul de astfel de gaze separă hidrocarburile superioare din gazele asociate prin răcire în urma comprimării şi destinderii. Această operaţie se face cu consum de energie.

- Odată cu creşterea conţinutului de hidrocarburi superioare, creşte conţinutul de CO, respectiv CO_2, după fazele de conversie şi spălare. Deci, raportul H_2/CO scade şi pentru a se obţine aceeaşi cantitate de H_2 pentru sinteza NH_3, rezultă mai mult CO, respectiv CO_2. In acest caz, trebuie mărită capacitatea fazelor de conversie CO şi spălare CO_2. Gazul de sinteză cu conţinut mai ridicat de CO, respectiv CO_2, este mai avantajos să se utilizeze la sinteza metanolului.

Pe de altă parte, creşterea conţinutului de CO şi CO_2 după fazele de conversie şi spălare, duce la creşterea conţinutului de CH_4 rezidual în gazul de sinteză, în urma metanării oxizilor de carbon. Aceasta determină creşterea debitului gazelor de purjă pentru a se menţine constantă concentraţia CH_4 în bucla de sinteză.

Posibilităţi de utilizare a gazelor naturale cu conţinut de hidrocarburi superioare la fabricarea amoniacului

La noile tehnologii de fabricare a amoniacului se observă tendinţa deplasării reformării cu abur a hidrocarburilor din reformerul primar în reformerul secundar, corelată cu introducerea unui exces de aer la reformerul secundar. De asemenea, există procedee noi la care o parte din gazul natural de proces se introduce direct în reformerul secundar (printr-un by-pass), cum ar fi procedeul AM_2 al firmei Foster Wheeler [6] şi procedeul românesc perfecţionat [4]. Referitor la această tendinţă, se poate face o comparaţie între reformerul primar şi secundar în ceea ce priveşte ponderea factorilor, care favorizează procesul de reformare cu abur a hidrocarburilor, din care rezultă:

- catalizatorul şi excesul de abur au o influenţă mai mare la reformerul primar decît la reformerul secundar;
- temperatura la care are loc transformarea în reformerul secundar, are o influenţă mai mare decît catalizatorul şi excesul de abur.

La instalaţiile convenţionale de amoniac, în reformerul primar se transformă endoterm circa 2/3 din gazul metan de proces, iar la reformerul secundar circa 1/3 din gazul metan se transformă autoterm. Prin folosirea excesului de aer la reformerul secundar scade consumul de combustibil la reformerul primar. In acelaşi timp, în cazul instalaţiilor existente de amoniac se reduce încărcarea reformerului primar. Acest excedent de capacitate este folosit la prereformarea hidrocarburilor superioare din gazele naturale, care conţin asemenea componenţi. Hidrocarburile superioare, care se introduc direct în reformerul secundar, se descompun termic la această temperatură. Schema- bloc a procesului tehnologic perfecţionat de obţinere a amoniacului [4] este redată în figura 1.

Pentru o instalaţie existentă de amoniac, dacă se realizează by-passul la reformerul primar şi se introduce 25% din gazul metan direct în reformerul secundar, iar debitul de abur rămîne acelaşi, raportul H_2O/C creşte de la 3,5:1, cît era iniţial, la 4,66:1. Dacă se reduce debitul de abur şi se stabileşte raportul H_2O/C de 3,5:1 la reformerul primar, pe total reformare raportul se reduce la valoarea 2,6:1. In cazul utilizării gazelor naturale cu conţinut de hidrocarburi superioare, se va alege prima variantă, deoarece prin creşterea raportului H_2O/C se reduce pericolul depunerii de carbune pe catalizator, care aşa cum s-a arătat este posibil. Acest lucru se poate realiza numai în cazul utilizării unor gaze naturale cu conţinut mai scăzut de

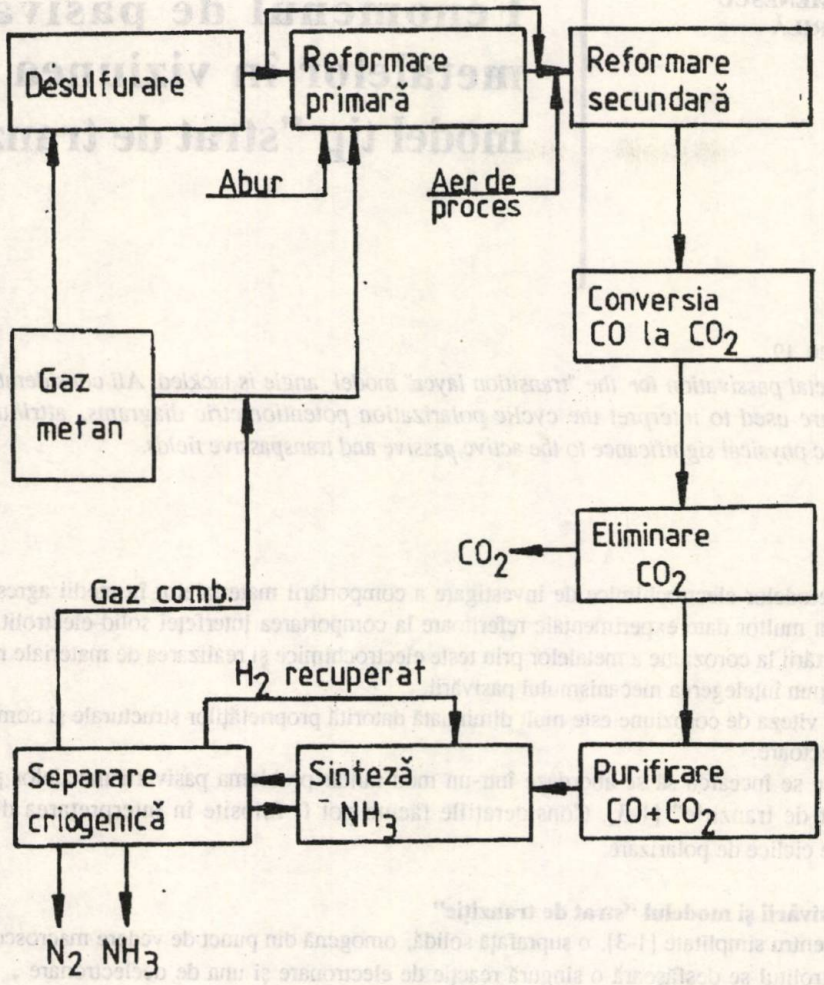


Fig. 1. Schema- bloc a procedeului perfecţionat de obţinere a amoniacului

alcani şi fără a mai utiliza catalizatorul special cu adaos de potasiu, întrucît acesta măreşte rezistenţa catalizatorului la depunerea de cărbune, dar micşorează activitatea catalitică.

Concluzii

Problemele, care apar în instalaţiile de amoniac prin schimbarea compoziţiei materiei prime, pot fi în mare parte rezolvate, dacă se aplică procedeul perfecţionat [4]. Prin introducerea fazei de recuperare a H_2 din gazele de purjă şi corelarea ei cu faza de reformare a gazelor naturale, tot fluxul tehnologic trebuie reoptimizat, începînd cu recalcularea debitului de gaze naturale. In aceste condiţii este absolut necesară trecerea la utilizarea calculatoarelor de proces.

Bibliografie

1. SIMINICEANU, I. şi CALISTRU, C., Rev. Chim. (Bucureşti), **31**, nr.1, 1980, p.50.
2. GHOSH, M. K., Fertilizer News, mai 1987, p.49
3. TOTTRUP, P. şi NIELSEN, B., Hydrocarbon Processing, martie 1982, p.82.
4. JIANU, D., NICOLESCU, I.V., BUCUR, I. şi SIMINICEANU, I., Brevet RO, nr.93719
5. WHITE, G.A., ROSZKOWSKI, T.R., şi STANDRDIGE, D.W., Hydrocarbon Processing iulie, 1975, p.130
6. LOW, G., Nitrogen, nr. 147, ian-feb, 1984
7. SIMINICEANU, I., PETRILA, C., şi JIANU, D., Rev. Chim.(Bucureşti) , **38**, nr.1, 1987, p.39
8. DARK, A.M. şi STALLWORTHY, E.A., Nitrogen, nr.153, ian-feb.1985, p.25

Intrat în redacţie : 4 IV 1991

GHEORGHE SEMENESCU
MARLENE GAVRILĂ

Fenomenul de pasivare a metalelor în viziunea unui model tip "strat de tranziţie"

C.Z.: 620. 19

The metal passivation for the "transition layer" model angle is tackled. All considerations done are used to interpret the cyclic polarization potentiometric diagrams, attributing specific physical significance to the active, passive and transpassive fields.

Dezvoltarea metodelor electrochimice de investigare a comportării materialelor în medii agresive a făcut posibilă obţinerea multor date experimentale referitoare la comportarea interfeţei solid-electrolit. Evaluarea corectă a comportării la coroziune a metalelor prin teste electrochimice şi realizarea de materiale rezistente la coroziune, presupun înţelegerea mecanismului pasivării.

In stare pasivă, viteza de coroziune este mult diminuată datorită proprietăţilor structurale şi compoziţionale ale filmelor protectoare.

In această lucrare se încearcă să se abordeze într-un mod unitar problema pasivării metalelor prin prisma modelului "strat de tranziţie" [1-3]. Consideraţiile făcute pot fi folosite în interpretarea diagramelor potenţiodinamice ciclice de polarizare.

Mecanismul pasivării şi modelul "strat de tranziţie"

Se consideră, pentru simplitate [1-3], o suprafaţă solidă, omogenă din punct de vedere macroscopic şi că la interfaţa cu electrolitul se desfăşoară o singură reacţie de electronare şi una de deelectronare , ce implică numai specii monovalente:

$$\begin{array}{l} D \rightleftharpoons D^*_t + e \\ \mathcal{A} + D^*_t \rightleftharpoons (\mathcal{A}D)^*_t \end{array} \quad \overset{k_{a1}}{\underset{k_{c1}}{\rightleftharpoons}} \quad D + \mathcal{A} \rightleftharpoons (\mathcal{A}D)^*_t + e \qquad (1)$$

$$\begin{array}{l} A^+ + e \rightleftharpoons A^*_t \\ A^*_t + \mathfrak{D} \rightleftharpoons (\mathfrak{D}A)^*_t \end{array} \quad \overset{k_{c2}}{\underset{k_{a2}}{\rightleftharpoons}} \quad A^+ + \mathfrak{D} + e \rightleftharpoons (\mathfrak{D}A)^*_t \qquad (2)$$

Ecuaţiile care descriu comportarea în circuitul închis a unei interfeţe (atît în regim potenţiostatic), şi galvanostatic, cît şi potenţiodinamic) în condiţiile în care etapa determinantă de viteză nu este difuziunea şi regiunea de sarcină spaţială Garett-Bretain poate fi neglijată, sînt:

Dr.chim. GHEORGHE SEMENESCU şi chim. MARLENE GAVRILĂ, Universitatea-Piteşti. Facultatea de ştiinţe.

$$C\frac{d\varphi}{dt} = S(i_d + i_a) - i \tag{3}$$

$$i_d = FS\left(\frac{d\Gamma(D^*_t)}{dt} + \lambda_1 \frac{d\Gamma_f(D^*_t)}{dt}\right) = FS\{Ka1e^{-\beta 1 \frac{\Gamma sd}{\Gamma SD - \Gamma(D^*_t)}} e^{+\alpha\varphi} a_D - [\Gamma sd - \Gamma(D^*_t)] -$$

$$-Kc1e^{-\alpha\varphi}\Gamma(D^*_t)\} \tag{4}$$

$$i_a = -FS\left(\frac{d\Gamma(A^*_t)}{dt} + \lambda_2 \frac{d\Gamma f(A^*_t)}{dt}\right) = -FS\{Kc2e^{-\beta_2 \frac{\Gamma sa}{\Gamma SA - \Gamma(A^*_t)}} a_A + e^{-\alpha\varphi}[\Gamma sa - \Gamma(A^*_t)] -$$

$$-Ka2\Gamma(A^*_t)e^{\alpha\varphi}\} \tag{5}$$

unde:

$$\lambda_1(\varphi) = \begin{cases} 1 \text{ pentru } \varphi \in \Delta(D) \cup \Delta(AD) \\ 0 \text{pentru } \varphi \notin \Delta(D) \cup \Delta(AD) \end{cases} \tag{6}$$

$$\lambda_2(\varphi) = \begin{cases} 1 \text{ pentru } \varphi \in \Delta(A) \cup \Delta(AD) \\ 0 \text{ pentru } \varphi \notin \Delta(A) \cup \Delta(AD) \end{cases} \tag{7}$$

Termenii $\frac{d\Gamma_f(D^*_t)}{dt}$ şi $\frac{d\Gamma_f(A^*_t)}{dt}$ descriu variaţia speciilor D^*_t şi A^*_t ca urmare a implicării lor în reacţiile chimice posibile din punct de vedere termodinamic, pentru anumite domenii de potenţiale $\Delta\varphi$.

Ecuaţiile (3)-(5) trebuie completate cu ecuaţii care descriu cinetica reacţiilor chimice care pot avea loc între speciile aflate în stratul de tranziţie", cînd condiţiile de prag sînt îndeplinite.

Energia liberă în "stratul de tranziţie" reprezintă suma contribuţiilor tuturor atomilor din regiunea interfacială incluzînd interacţiunile acestora cu regiunile învecinate.

Ca părţi aditive ale energiei libere specifice a stratului de tranziţie, energía liberă a centrilor activi acceptori, inclusiv cei ocupaţi (cu nivele acceptoare ocupate), $G^S(\mathcal{A})$ şi a centrilor activi donori, inclusiv cei ocupaţi (cu nivele donoare libere), $G^S(\mathfrak{D})$, cît şi a speciilor donoare $G^S(D^*_t)$ şi acceptoare $G^S(A^*_t)$ adsorbite, depind de diferenţa de potenţial la interfaţă

Avem astfel:

$$\overline{G}^S(\mathcal{A}) = \Gamma sa\,\mu(\mathcal{A}) + \Gamma(D^*_t)\mu(e) \tag{8}$$

$$\overline{G}^S(\mathfrak{D}) = \Gamma sd\,\mu(\mathfrak{D}) - \Gamma(A^*_t)\mu(e) \tag{9}$$

$$G^S(A^*_t) = \Gamma(A^*_t)\mu(A^*_t) \tag{10}$$

$$G^S(D^*_t) = \Gamma(D^*_t)\mu(D^*_t) \tag{11}$$

$$\mu(A^*_t) = \mu^O(A^*_t) + RT\ln[f_1\Gamma(A^*_t)] \tag{12}$$

$$\mu(D^*_t) = \mu^O(D^*_t) = RT\ln[f_2\Gamma(D^*_t)] \tag{13}$$

unde:

$\mu(D^*_t)$, $\mu(A^*_t)$ = potenţialele chimice ale speciilor adsorbite în "stratul de tranziţie"

$\mu^o D^*_t$, $\mu^o(A^*_t)$ = potenţialele chimice standard ale speciilor adsorbite în "stratul de tranziţie"

$f_1(\Gamma(A^*_t))$, $f_2(\Gamma(D^*_t))$ = activităţile speciilor adsorbite în" stratul de tranziţie"

Cînd φ ajunge în domeniul $\Delta(AD)$ este îndeplinită condiţia:

$$\mu(\mathcal{A}\mathfrak{D}) + \mu(A^*_t) + \mu(D^*_t) > \mu(\mathcal{A}D) + \mu(\mathfrak{D}A) \qquad (14)$$

In acest caz este posibilă reacţia

$$(\mathcal{A}\mathfrak{D}) + A^*_t + D^*_t \dashrightarrow (\mathcal{A}D)^*_t + (\mathfrak{D}A)^*_t \qquad (15)$$

Degajarea sau depunerea unor specii este, de asemenea, posibilă, cîndse ajunge la valori ale lui φ corespunzătoare condiţiilor de prag respective.

Considerînd ca potenţialul se află succesiv la anumite valori şi se înregistrează curentul corespunzător stării staţionare, se obţine o diagramă curent-potenţial care caracterizează materialul din punct de vedere al comportării la coroziune în mediul respectiv.

Stabilirea stării staţionare corespunzătoare potenţialului φ, implică îndeplinirea condiţiilor:

$$\frac{d\varphi}{dt}=0; \qquad \frac{d\Gamma(D^*_t)}{dt}=0; \qquad \frac{d\Gamma(A^*t)}{dt}=0; \qquad (16)$$

Mărimile $\Gamma(D^*_t)$ şi $\Gamma(A^*_t)$ ating valorile staţionare $\overline{\Gamma(D^*_t)}$ şi respectiv $\overline{\Gamma(A^*_t)}$, care corespund potenţialului φ. Ecuaţiile (3)-(5) şi condiţiile (16), duc la:

$$-i=\lambda_1 \frac{d\Gamma f(D^*_t)}{dt} - \lambda_2 \frac{d\Gamma f(A^*_t)}{dt} \qquad (17)$$

$$\lambda_1 \frac{d\Gamma_f(D^*_t)}{dt} = Ka_1 e^{-\beta 1 \frac{\Gamma sd}{\Gamma SD-\Gamma(D^*_t)}} e^{\alpha\varphi} a_D - [\Gamma sd - \overline{\Gamma(D^*_t)}] - Kc_1 e^{-\alpha\varphi\overline{\Gamma(D^*_t)}} \qquad (18)$$

$$\lambda_2 \frac{d\Gamma f(A^*_t)}{dt} = K_{a2} e^{\alpha\varphi\Gamma(A^*_t)} + Kc_2 e^{-\beta 2 \frac{\Gamma sa}{\Gamma SA-\Gamma(A^*_t)}} a_A + e^{-\alpha\varphi[(\Gamma sa-\Gamma(A^*_t)]} \qquad (19)$$

- Cînd $\varphi \in \Delta_1(D)$ reacţiile chimice care au loc implică numai speciile D^*_t; în acest caz: $\frac{d\Gamma f(A^*t)}{dt}=0$ şi din (17) rezultă:

$$i=\frac{d\Gamma f(D^*t)}{dt} \qquad (20)$$

- In cazul $\varphi \in \Delta_1(A)$, reacţiile chimice care au loc implică numai speciile A^*_t; în acest caz se obţine:

$\frac{d\Gamma f(D^*t)}{dt}=0$ şi din (17) rezultă:

$$i=\frac{d\Gamma f(A^*t)}{dt} \qquad (21)$$

-In cazul $\varphi \in \Delta$ (AD), se obţine $\frac{d\Gamma f(A^*t)}{dt} = \frac{d\Gamma f(D^*t)}{dt}$,

deci din (17) rezultă:

$$i = 0 \tag{22}$$

-In cazul $\varphi \in \Delta(D) \cup \Delta(AD)$, rezultă:

$$\frac{d\Gamma f(D^*_t)}{dt} = \frac{d\Gamma' f(D^*_t)}{dt} + \frac{d\Gamma'' f(D^*_t)}{dt} \tag{23}$$

unde: $\frac{d\Gamma' f(D^*_t)}{dt}$ reprezintă variaţia speciei D^*_t în urma reacţiei care implică numai specia D^*_t, iar

$\frac{d\Gamma'' f(D^*_t)}{dt}$ reprezintă variaţia speciei D^*_t în urma reacţiei de dizolvare de tip (15).

Evident : $\frac{d\Gamma f(A^*_t)}{dt} = \frac{d\Gamma' f(D^*_t)}{dt}$ deci, conform (17) se obţine:

$$i = -\frac{d\Gamma' f(D^*_t)}{dt} \tag{24}$$

Analog, se poate considera cazul: $\varphi \in \Delta(A) \cup \Delta(AD)$ cînd se obţine:

$$i = \frac{d\Gamma' f(A^*_t)}{dt} \tag{25}$$

unde $\frac{d\Gamma' f(A^*_t)}{dt}$ reprezintă variaţia concentraţiei speciei A^*_t în urma reacţiei care implică numai specia A^*_t.

O diagramă clasică curent-potenţial este redată în figura 1.

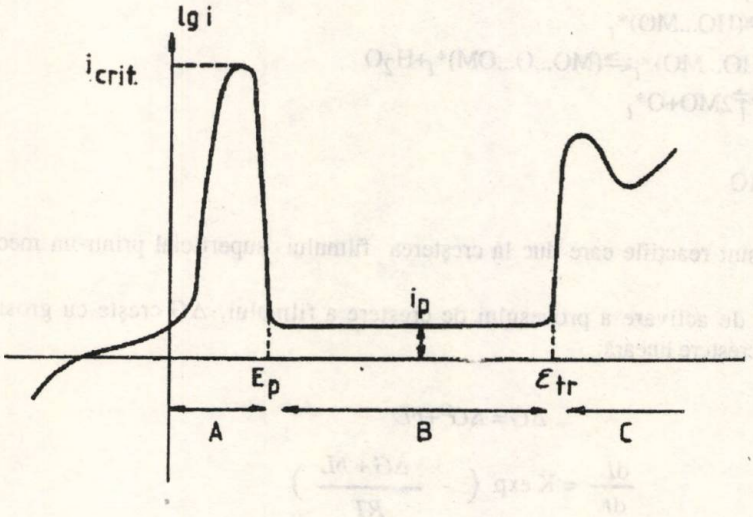


Fig. 1 Curbă de polarizare tipică pentru un oţel inox testat în H_2SO_4 1N.
A-zonă activă, B- zonă pasivă, C - zonă transpasivă

Parametrii semnificativi luaţi în considerare în caracterizarea comportării la coroziune a metalului sînt: curentul critic de dizolvare ($I_{crit.}$), curentul de pasivare (I_p), potenţialul de pasivare (ε_p) şi potenţialul de rupere transpasivă (ε_{tr}).

In domeniul activ au loc reacţii condiţionate de $\varphi \in \Delta$ (D) în care, specia donoare este OH^- provenit din disocierea apei (dată fiind afinitatea chimică mare a metalelor faţă de oxigen)

$$\begin{aligned}
&(OH)^- \longrightarrow (OH)^*_t + e \\
&(OH)^*_t + MO \longrightarrow (HO...MO)^*_t \\
&(HO....MO)^*_t + (HO...MO)^*_t \longrightarrow (OM...O...MO)^*_t + H_2O \\
&(OM...O...MO)^*_t \longrightarrow 2MO + O^*_t \\
&M + O^*_t \longrightarrow MO
\end{aligned} \qquad (26)$$

şi reacţii de tip (15) de dizolvare a oxidului.

După cum rezultă din (24), curentul din zona activă apare ca urmare a reacţiilor de tip (26) asociate cu formarea filmului.

Crescînd potenţialul spre valori pozitive, în membrul drept al relaţiilor (18) şi (19) devine dominant primul termen, deci:

$$\frac{d\Gamma f(D^*_t)}{dt} > 0 \; ; \qquad \frac{d\Gamma f(A^*_t)}{dt} < 0 \qquad (27)$$

Prin urmare, în stratul de tranziţie concentraţia speciilor A^*_t de diminuează, iar concentraţia speciilor D^*_t creşte.

Ca urmare a sărăcirii stratului de tranziţie în specia A^*_t conform relaţiei (12), $\mu (A^*_t)$ scade, ajungîndu-se la posibilitatea ca începînd de la un anumit potenţial φ relaţia (14) să nu mai poată fi îndeplinită, deci dizolvarea filmului să mai poată avea loc.

In acest caz, avem de-a face cu un film superficial insolubil, caracterizat de reacţiile de transfer de sarcină [1-3] de tip:

$$\begin{aligned}
&(OH^-) \rightleftharpoons (OH)^*_t + e \\
&(OH)^*_t + MO \rightleftharpoons (HO...MO)^*_t \\
&(MO...OH)^*_t + (HO...MO)^*_t \rightleftharpoons (MO...O...OM)^*_t + H_2O \\
&(MO...O...OM)^* \rightleftharpoons 2MO + O^*_t \\
&O^*_t \rightleftharpoons (O^*_t)m \\
&M + (O^*_t)m \rightleftharpoons MO
\end{aligned} \qquad (28)$$

Deci acestea sînt reacţiile care duc la creşterea filmului superficial printr-un mecanism "schimb de locuri"[4]

Energia liberă de activare a procesului de creştere a filmului, ΔG creşte cu grosimea L a filmului. Presupunînd o creştere lineară:

$$\Delta G = \Delta G^0 + bL \qquad (29)$$

$$\frac{dL}{dt} = K \exp\left(- \frac{\Delta G + bL}{RT} \right) \qquad (30)$$

viteza de creştere devine:

In cazul în care parametrul b este foarte mare, creşterea filmului practic încetează după formarea cîtorva monostrate (filme pasive protectoare). Curentul asociat cu reacţiile (26) va fi în acest caz foarte mic.

Deci condiţia de pasivare este:

$$\mu(\mathcal{A}\mathfrak{D})^*_t + \mu(A^*_t) + \mu(D^*_t) < \mu(\mathcal{A}D)^*_t + \mu(\mathfrak{D}A)^*_t \quad (31)$$

Avînd în vedere că:

$$\mu(\mathcal{A}\mathfrak{D})^*_t = \mu(\mathcal{A})^*_t + \mu(\mathfrak{D})t - \varepsilon \quad (32)$$

$$\mu(A^*)_t = \mu(A_t) + \varepsilon_A \quad (33)$$

$$\mu(D^*_t) = \mu(D_t) + \varepsilon_D \quad (34)$$

$$\mu(\mathcal{A}D)^*_t = \mu(\mathcal{A}^*_t) + \mu(D^*_t) - \varepsilon' \quad (35)$$

$$\mu(\mathfrak{D}A)^*_t = \mu(\mathfrak{D}^*_t) + \mu(A^*_t) - \varepsilon'' \quad (36)$$

unde ε, ε', ε" sînt energiile de legătură ale compuşilor $\mathcal{A}\mathfrak{D}, \mathcal{A}D, \mathfrak{D}A$, iar ε_A şi ε_D sînt energiile speciilor A_t şi D_t în stare excitată; în" stratul de tranziţie" condiţia de pasivare se scrie:

$$\varepsilon_A + \varepsilon_D + \varepsilon' + \varepsilon'' < \varepsilon \quad (37)$$

De remarcat că, prin diminuarea concentraţiei speciilor A^*_t, ε creşte,iar ε_A scade.

Investigarea legăturilor chimice ale speciilor în stratul de tranziţie ar putea duce la stabilirea condiţiilor de realizare a stării pasive la potenţiale cît mai scăzute.

Există posibilitatea realizării unor condiţii de pasivare spontană atunci cînd, la potenţialul în circuit deschis, condiţia (37) este îndeplinită [2].

Pentru metale pure, realizarea condiţiei de pasivare presupune depăşirea unei valori prag a potenţialului φ, domeniu ce deseori este sediul unor fenomene oscilatorii [2].

Creşterea potenţialului la valori din ce în ce mai mari poate duce la oxidarea la o stare de valenţă superioară a elementelor din filmul pasiv, cînd aceasta este posibilă din punct de vedere termodinamic, prin realizarea condiţiei de prag.

Acestea duce la creşterea curentului prin reacţii ce apar în urma îndeplinirii unei condiţii de tip (26), specia donoare fiind OH^-.

De asemenea, o contribuţie importantă în distrugerea intermoleculară a filmului protector, o are creşterea stresului mecanic ca urmare a măririi potenţialului [2-3].

Se explică, astfel, apariţia domeniului transpasiv al diagramei de polarizare.

Concluzii

Modelul "strat de tranziţie" permite o abordare unitară a fenomenelor care au loc la interfaţa solid/electrolit, inclusiv cele care duc la pasivare.

Maximul curbelor de polarizare este asociat procesului de formare a filmului de oxid care are o viteză apreciabilă în domeniul de potenţiale în care energiile de legătură ale speciilor în stratul de tranziţie fac posibil procesul concomitent de dizolvare a filmului.

Realizarea stării pasive presupune îndeplinirea unei condiţii de prag de către diferenţa de potenţial de la interfaţă, în principal ca urmare a eliminării efectului cationic în "stratul de tranziţie".

Domeniul transpasiv este datorat, în mare parte, distrugerii mecanice a filmului superficial insolubil, ca urmare a stresului superficial la nivelul stratului de tranziţie.

Notaţii

D^- - specie ionică donoare;

$\mathcal{A}$ - centru activ acceptor;

A^+ - specie ionică acceptoare;

$\mathfrak{D}$ - centru activ donor;

t - subscript ce semnifică prezenţa diverselor specii în stratul de tranziţie;

$Ka1, Ka2$ -constantele de viteză pentru componentele anodice ale reacţiilor 1 şi respectiv 2;

Kc1, Kc2 -constantele de viteză pentru componentele catodice ale reacţiilor 1 şi respectiv 2;

$\Gamma(D^*_t)$ -concentraţia pe suprafaţă a speciei D în stare adsorbită;

Γsd -concentraţie pe suprafaţă a centrilor activi pentru specia donoare;

$\Gamma(A^*_t)$ -concentraţia pe suprafaţă a speciei A în stare adsorbită;

Γsa -concentraţia pe suprafaţă a centrilor activi pentru specia acceptoare;

ΓSD -concentraţia de saturaţie pe suprafaţă pentru specia D în stare adsorbită;

ΓSA -concentraţia de saturaţie pe suprafaţă pentru specia A în stare adsorbită;

α =F/2RT;

φ $=\varphi_t - \varphi_e$ - diferenţa de potenţial intern între stratul de tranziţie şi electrolit;

a_{D^-} -activitatea speciei donoare în electrolit;

a_{A^+} -activitatea speciei acceptoare în electrolit;

i_a -densitatea netă de curent asociată cu reacţia cu transfer de sarcină a speciei A;

id -densitatea netă de curent asociată cu reacţia cu transfer de sarcină a speciei D;

i -curentul prin circuitul exterior;

S - suprafaţa electrodului;

$\frac{d\Gamma f(A^*_t)}{dt}$ -variaţia Faradaică a concentraţiei pe suprafaţă a speciilor A ca o consecinţă a unei reacţii chimice care implică specia A;

$\frac{d\Gamma f(D^*_t)}{dt}$ -variaţia Faradaică a concentraţiei pe suprafaţă a speciilor D ca o consecinţă a unei reacţii chimice care implică numai specia D;

$\Delta(AD)$ -domeniul de potenţiale pentru care este posibilă reacţia[15];

$\Delta(D)$, $\Delta(A)$-domeniul de potenţiale în care este posibilă o reacţie chimică ce implică speciile D, respectiv A .

Bibliografie

1. LUCA, C., SEMENESCU, G. şi ANDREI, A., Rev.Roum.Chim., 29, nr.1, 1984
2. SEMENESCU, G., Teză de doctorat, Bucureşti, 1986
3. LUCA, C. ANDREI, A.şi SEMENESCU, G., Rev.Roum.Chim., 34, nr.1, 1989
4***Electrosorption, edit. E.Gileadi, Plenum Press, New York, 1967

Intrat în redacţie: 7VI 1990

GELU BOURCEANU
VIOREL MELNIG
MILITINA BOURCEANU

Aspecte ale echilibrului chimic. I

C.Z.: 541.121

A detailed analysis of the difference between the partially reversible and the irreversible reactions is worked out. The study is based on the affinity, entropy production, disspation and Gibbs formation energy.

Se cunoaşte că echilibrul termodinamic total se realizează numai în sisteme izolate.Sistemele izolate sînt caracterizate de energie internă constantă U = const., şi volum constant, V = const.[1-3]. Aceste condiţii implică atît absenţa schimbului de substanţă cu mediul exterior cît şi a oricărei forme de energie chiar şi sub formă de lucru de volum ce ar exista datorită elasticităţii pereţilor sistemului.

Pentru un sistem izolat omogen, ce conţine c componenţi, în care mai au loc transformări ireversibile ca de exemplu : transport de energie, de substanţă, sau reacţii chimice, atunci producţia de entropie P, datorită acestor transformări în întreg volumul V al sistemului , este dată de ecuaţia[1,3]:

$$P = \frac{d_i S}{dt} = V \left[J_u \nabla\left(\frac{1}{T}\right) - \sum_{i=1}^{c} J_i \nabla\left(\frac{\mu i}{T}\right) + \sum_{\rho=1}^{r} \frac{A_\rho}{T} V_\rho \right] \quad (1)$$

în care :

- $d_i S$ este variaţia entropiei datorită proceselor ireversibile ;
- $\nabla (1/T)$ forţa termodinamică care apare datorită diferenţei de temperatură, forţă ce dă naştere la fluxul termodinamic conjugat, J_u (transportul de căldură);
- $\nabla (\mu_i / T)$ forţa termodinamică care se datoreşte diferenţei de potenţial chimic şi este responsabilă de fluxul termodinamic conjugat, J_i (difuziune)
- A_ρ / T forţa termodinamică datorită afinităţii chimice, A_ρ a reacţiei ρ care se desfăşoară cu viteza de reacţie :

$$J\rho = v\rho = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt} \quad (2)$$

unde, ξ_ρ reprezintă gradul de avansare al reacţiei ρ.

In general, dacă se notează forţele termodinamice cu X_i şi fluxurile conjugate cu J_i atunci producţia de entropie se scrie sub forma compactă [1,3 - 5]:

$$P = V \sum_i J_i X_i \quad (3)$$

Sistemul fiind izolat, forţele termodinamice interne X_i scad în timp şi odată cu acestea şi fluxurile conjugate J_i . Cînd forţele termodinamice au atins valoarea zero şi fluxurile termodinamice sînt zero. In aceste condiţii sistemul a atins starea de echilibru termodinamic cînd producţia de entropie este zero(fig.1)

Conf.dr. GELU BOURCEANU, ing. VIOREL MELNIG şi ing. MILITINA BOURCEANU,
Universitatea "Alexandru Ioan Cuza " - Iaşi. Facultatea de Chimie.

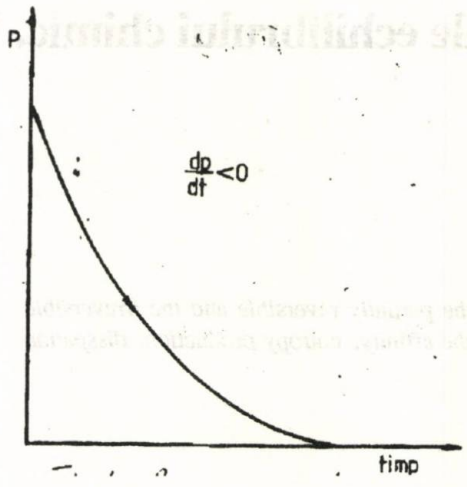


Fig. 1 Variaţia producţiei de entropie într-un proces ce atinge starea de echilibru termodinamic

Se cunoaşte că numai la echilibru termodinamic transformările fizice, chimice, biochimice etc, sînt total reversibile, iar aceste transformări, care în fapt sînt nişte fluctuaţii, se realizează în mod spontan, natural, fără schimb de energie cu mediul exterior. De exemplu, la starea de chilibru chimic, concentraţiile tuturor componenţilor fluctuează în jurul concentraţiilor de echillibru. Se înţelege că astfel de transformări nu au nici o valoare practică. Toate transformările în afara stării de echilibru sînt ireversibile. Gradul de ireversibilitate al transformărilor este cu atît mai mare cu cît sistemul se află mai departe de echilibrul termodinamic, cu alte cuvinte cu cît forţa termodinamică este mai mare. La o forţă termodinamică mare corespunde un flux conjugat mare şi conform cu (3), o producţie de entropie mare. In ultimii ani, pentru a pune mai bine în evidenţă degradarea energiei ordonate în energie dezordonată, în speţă în energie termică , s-a introdus noţiunea de disipaţie, notată cu D.

Ecuaţiile disipaţiei

Disipaţia reprezintă viteza de degradare a energiei ordonate (chimică, electrică etc.) în energie dezordonată, adică în căldură, care se pierde în mediul exterior conducînd la creşterea entropiei acestuia. Expresia disipaţiei se poate obţine pe două căi:

a) In acord cu şcoala de la Bruxelles, disipaţia se defineşte ca produsul dintre producţia de entropie şi temperatura absolută a sistemului [3,5]. Deci:

$$D = PT = TV \sum J_i X_i \qquad (4)$$

Conform cu (4) disipaţia este cu atît mai mare cu cît producţia de entropie este mai mare în speţă cu cît gradul de ireversibilitate este mai mare. La echilibru termodinamic, unde reversibilitatea transformărilor este totală, disipaţia este nulă.

De asemenea, în acord cu (4), transformările se realizează cu disipaţie mare, dacă acestea au loc la temperaturi ridicate. Pentru sistemele omogene din punct de vedere al compoziţiei $\nabla(\mu_i / T) = 0$ şi care se găsesc în echilibru termic, $\nabla(1/T) = 0$, producţia de entropie în unitatea de timp şi de volum este unic determinată datorită reacţiilor chimice. Deci, în acord cu (1) rezultă:

$$P = \frac{d_i S}{dt} = \sum_{\rho=1}^{r} \left(\frac{A_\rho}{T}\right) v_\rho \geq 0 \ (=0, eq) \qquad (5)$$

Luînd în considerare (5), disipaţia datorită numai a reacţiilor chimice este:

$$D = PT = \sum_{\rho=1}^{r} A_\rho v_\rho \geq 0 \ (= 0, eq) \qquad (6)$$

b) Conform cu şcoala americană, J. Ross în 1988 obţine expresia disipaţiei prin intermediul variaţiei energiei libere Gibbs în funcţie de timp [6].

Relaţia între variaţia elementară a energiei Gibbs şi afinitatea chimică este [6,7- 9]:

$$d G_{T,p} = - A \, d \xi \tag{7}$$

Dacă în sistem au loc mai multe reacţii chimice simultane, (7) devine:

$$d G_{T,p} = - \sum_{\rho=1}^{r} A_\rho \, d\xi_\rho \tag{8}$$

Luînd în consideraţie expresia vitezei de reacţie (2), atunci conform cu (8), variaţia energiei libere Gibbs pe unitatea de timp şi de volum pentru un sistem chimic în evoluţie este:

$$\left(\frac{dG}{dt}\right)_{T,p} = - \sum_{\rho=1}^{r} A_\rho \, v_\rho \leq 0 \quad (=0, eq) \tag{9}$$

Comparînd (9) cu (6) se poate observa că expresia (9) exprimă tot ecuaţia disipaţiei care a fost dată, aşa cum s-a spus de J.Ross. Inegalităţile (5), (6) şi (9) se realizează în următoarele cazuri [7, 8]:

$$A > 0; \quad v > 0 \tag{10}$$

$$A < 0 ; \; v < 0 \tag{11}$$

Se observă, că afinitatea reacţiei are acelaşi semn ca şi viteza de reacţie. In primul caz, $A > 0$ îşi $v > 0$, reacţia evoluează de la stînga la dreapta cu $P > 0$, $D > 0$ şi $dG/dt < 0$.
In al doilea caz, $A < 0$ şi $v < 0$, reacţia evoluează de la dreapta la stînga cînd, de asemenea, $P > 0$, $D > 0$ şi $dG/dt < 0$.

Deci indiferent de sensul de evoluţie al reacţiei, disipaţia este pozitivă şi descreşte pe măsură ce sistemul evoluează către starea de echilibru unde $P = 0$, $D = 0$ şi $dG/dt = 0$, cînd se realizează condiţia :

$$A = 0 \; ; \; v = 0 \tag{12}$$

Rezultă că afinitatea nulă, $A = 0$ (forţa termodinamică $A/T = 0$) exprimă condiţia necesară şi suficientă a existenţei echilibrului chimic. Luînd în consideraţie expresiile disipaţiei (6) şi (9) se observă că cu cît afinitatea chimică este mai mare, cu atît disipaţia este mai mare şi deci , gradul de ireversibilitatea reacţiei este mai mare. Disipaţia devine nulă numai la echilibru termodinamic, în cazul prezentat la echilibru chimic.

In această lucrare se vor analiza mărimile termodinamice care determină ca unele reacţii să fie parţial reversibile, iar altele ireversibile. De asemenea se vor studia deosebirile dintre reacţiile parţial reversibile şi reacţiile ireversibile.

Reacţii parţial reversibile şi ireversibile

Se consideră un sistem omogen din punct de vedere al compoziţiei care se află în echilibru termic şi în care are loc o singură reacţiei de forma generală :

$$\upsilon_1 R_1 + \upsilon_2 R_2 + ... + \upsilon_i R_i \rightleftarrows \upsilon_{i+1} P_{i+1} + \upsilon_{i+2} P_{i+2} + ... + \upsilon_c P_c \tag{13}$$

Expresia afinităţii actuale pentru reacţia (13), obţinută din consideraţii termodinamice pentru un comportament ideal este:

$$A \equiv RT \ln \frac{\Pi (c_{Pi})^{\upsilon_i} / \Pi (c_{Ri})_{eq}^{\upsilon_i}}{\Pi (c_{Pi})^{\upsilon_i} / \Pi (c_{Ri})^{\upsilon_i}} \equiv RT \ln \frac{K_{eq}}{\Pi (C_i)^{\upsilon i}} \tag{14}$$

unde K_{eq} reprezintă constanta de echilibru, iar c_i concentraţiile momentane (actuale) ale produşilor şi reactanţilor. Dacă concentraţiile actuale devin egale cu cele corespunzătoare echilibrului chimic, atunci, evident, $A = 0$ (vezi (14))

Pentru a reliefa diferenţa dintre reacţiile parţial reversibile şi reacţiile practic total ireversibile, se va exprima disipaţia dată de (6) sau (9) în funcţie de vitezele reacţiilor directe şi inverse. In acest scop se consideră că reacţia (13) are ordinele parţiale de reacţie pentru fiecare component egale cu molecularitatea, adică cu coeficienţii stoichiometrici respectivi, atît pentru reacţia directă cît şi pentru cea inversă şi mai mult, acestea se derulează într-o singură etapă elementară. In cazul reacţiilor complexe, care se desfăşoară în mai multe etape elementare, este posibil să se considere o singură reacţie de tipul (13), dacă în cursul desfăşurării reacţiilor apar specii chimice intermediare foarte reactive ale căror concentraţii sînt neglijabile în raport cu concentraţiile reactanţilor (R_i) sau ale produşilor (P_i).

Cu aceste precizări, pentru o reacţie generală de tipul (13), indiferent de gradul de ireversibilitate, viteza efectivă a reacţiei este dată de ecuaţia[3,4,6] :

$$v = v^+ - v^- = k^+ \prod (c_{Ri})^{\upsilon_i} - k^- \prod (c_{Pi})^{\upsilon_i} \tag{15}$$

unde v^+ şi k^+ reprezintă viteza şi constanta de viteză pentru reacţia directă iar v^- şi k^- reprezintă viteza, respectiv constanta de viteză pentru reacţia inversă. La echilibru chimic, cînd $v = 0$, din (15) rezultă :

$$\frac{k^+}{k^-} = \frac{\prod (c_{Pi})^{\upsilon_i}_{eq}}{\prod (c_{Ri})^{\upsilon_i}_{eq}} = \prod (c_i)^{\upsilon_i}_{eq} = K_{eq} \tag{16}$$

Luînd în consideraţie (14), (15) şi (16) se poate scrie expresia afinităţii în funcţie de viteza reacţiei directe şi inverse:

$$A = RT \ln \left(\frac{k^+}{k^-} * \frac{\prod (c_{R_i})^{\upsilon_i}}{\prod (c_{P_i})^{\upsilon_i}} \right) = RT \ln \frac{v^+}{v^-} \tag{17}$$

Din (17) rezultă că aşa cum viteza reacţiei este cea efectivă, (vezi(15), la fel şi afinitatea este cea efectivă. Inlocuind (15) şi (16) în (5), (6) şi (9) se obţine :

$$P = R \ln \left(\frac{v^+}{v^-} \right) (v^+ - v^-) \geq 0 \tag{18}$$

$$D = PT = RT \ln \left(\frac{v^+}{v^-} \right) (v^+ - v^-) \geq 0 \tag{19}$$

$$\frac{dG}{dt} = - RT \ln \left(\frac{v^+}{v^-} \right) (v^+ - v^-) \leq 0 \tag{20}$$

Inegalităţile (19) şi (20) exprimă disipaţia la un moment dat t datorită evoluţiei sistemului către starea de echilibru. Pe măsură ce sistemul evoluează către starea de echilibru , datorită faptului că raportul v^+/v^- sau diferenţa $(v^+ - v^-)$ se micşorează, disipaţia se micşorează de asemenea, iar la starea de echilibru disipaţia este nulă.

Ca o măsură a gradului de ireversibilitate al unei reacţii chimice s-a considerat chiar constanta de echilibru, K_{eq}. Deci, luînd în consideraţie (16) şi (17) din (19) şi (20) rezultă că gradul de ireversibilitate va fi cu atît mai mare cu cît raportul v^+/v^- sau diferenţa $(v^+ - v^-)$ este mai mare.

Cu ajutorul relaţiilor (19) şi (20) vom analiza reacţiile parţial reversibile şi cele ireversibile.

Din clasa reacţiile parţial reversibile fac parte, de exemplu, reacţiile de izomerizare, reacţiile de esterificare, reacţiile de hidroliză ale esterilor etc. Din clasa reacţiilor practic total ireversibile fac parte reacţiile de combustie, reacţiile de neutralizare ale acizilor tari cu baze tari etc. Intre aceste două clase se găsesc numeroase reacţii a căror grad de ireversibilitate parcurge un întreg spectru de valori.

In cele ce urmează se vor discuta cele două cazuri extreme.

Reacţiile parţial reversibile au constanta de echilibru, $K_{eq} = (k^+/k^-)$, relativ mică. Conform cu (17), rezultă că afinitatea standard. A^0, dată de ecuaţia :

$$A = -\Delta_R G^0 = RT \ln K_{eq} = RT \ln \left(\frac{k^+}{k^-}\right) \qquad (21)$$

are o valoare mică.

O valoare mică pentru A^0, în acord cu (21) implică o diferenţă mică între energiile libere Gibbs standard de formare ale reactanţilor şi produşilor de reacţie(tabelul 1). Dacă afinitatea standard este mică , rezultă conform cu (21), că raportul (k^+/k^-) este mic adică, cele două constante de viteză pentru cele două reacţii opuse au valori foarte apropiate. Deoarece cele două constante au valori apropiate, conform teoriei complexului activat, rezultă că cele două reacţii opuse se desfăşoară simultan la aceeaşi temperatură a sistemului. Din acest motiv viteza efectivă a evoluţiei sistemului către starea de echilibru este foarte mică şi deci, timpul necesar atingerii stării de echilibru este mare.

O afinitate standard mică (vezi(21)) implică, conform cu (19) sau (20), o disipaţie mică. Mai mult, deoarece cele două reacţii opuse se desfăşoară simultan la aceeaşi temperatură deci în aceleaşi condiţii energetice, în acord cu teoria complexului activat, rezultă că cele două reacţii opuse urmează aproximativ aceeaşi cale de reacţie şi deci au acelaşi mecanism.

De exemplu, atît reacţia de esterificare în mediu bazic cît şi reacţia opusă, de hidroliză se desfăşoară după un mecanism SN_2.

In consecinţă, reacţiile parţial reversibile ce implică o afinitate standard mică se caracterizează prin :

- reacţia directă se desfăşoară simultan cu reacţia inversă, ceea ce implică :

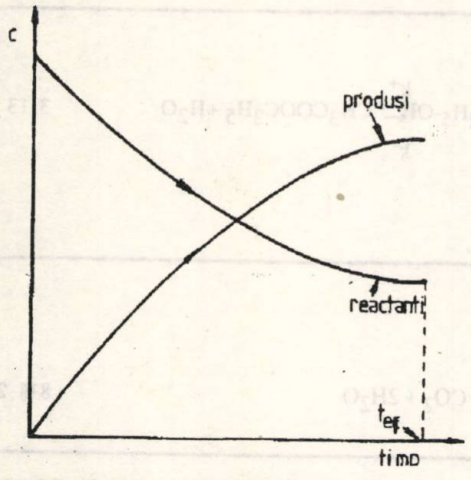


Fig.2. Variaţia concentraţiilor reactanţilor şi produşilor într-o reacţie parţial reversibilă ; la echilibru acestea sînt comparabile ca ordin de mărime

a) timpul necesar atingerii stării de echilibru este extrem de mare.

b) concentraţiile reactanţilor la starea de echilibru sînt comparabile cu cele ale produşilor de reacţie(fig.2)

c) cele două reacţii opuse au un mecanism simplu şi identic.

In acord cu (21) o valoare mare a afinităţii standard, A^{O}, implică o diferenţă mare între energiile Gibbs de formare standard ale reactanţilor şi produşilor de reacţie şi de asemenea o diferenţă mare între constantele de viteză pentru cele două reacţii opuse, adică $k^{+} >>> k^{-}$ (vezi tab. 1). In acest caz este evident, că, cele două reacţii opuse nu se pot desfăşura în aceleaşi condiţii de temperatură ale sistemului. Prin urmare viteza de reacţie efectivă, $v = (v^{+} - v^{-})$, este extrem de mare şi deci, timpul necesar pentru atingerea stării de chilibru este extrem de scurt.

Ca reacţie total ireversibilă se consideră combustia metanului, (tabelul 1)

Această reacţie se poate realiza la T = 298 K într-un ciclindru cu piston mobil prin provocarea unei scîntei, cilindru fiind introdus într-un termostat. Reacţia direct se desfăşoară cu o viteză extrem de mare.Reacţia inversă se realizează la T =1000 K fiind puternic endotermă. Deci, reacţia inversă se desfăşoară în condiţii total diferite, necesitînd un mare consum de energie din afară şi deci, cu o mare disipaţie.

Intr-adevăr, reacţia de combustie a hidrocarburilor se caracterizează printr-o afinitate standard, A^{O}, foarte mare , ceea ce corespunde la un grad de ireversibilitate mare, ($K_{eq} = k^{+}/k^{-}$ mare) şi conform cu (19) sau (20) o disipaţie mare. Numai la starea de echilibru reacţiile directe şi inverse se realizează în condiţii identice.

In cazul discutat, rezultă că la un echilibru la T= 298 K, ar fi posibil ca un număr extrem de mic de molecule de CO_2 şi H_2O să reacţioneze şi să dea un număr corespunzător de molecule de CH_4 şi O_2 iar acestea din urmă să se transforme iar în CO_2 şi H_2O.

Luînd în considerare distribuţia maxwelliană (de echilibru), a moleculelor după energii se poate afirma că la temperatura T= 298 K, un număr infinit mic de molecule de CO_2 şi H_2O poate să posede energie suficientă pentru a reacţiona cu formare de CH_4 şi H_2O. Aşa cum s-a afirmat, la echilibru concentraţiile

Tabelul 1

Compuşii	$\Delta_f G^0$, kJ / mol	Tipul de reacţie	A^0, kJ
$CH_3 - (CH_2) - CH_3$	-15,70	$CH_3 - (CH_2)_2 - CH_3 \underset{k^-}{\overset{k^+}{\rightleftarrows}} CH_3 - CH(CH_3) - CH_3$	2,26
$CH_3(CH)CH_3 - CH_3$	-17,95		
$CH_3 - COOH$	-389,24		
$C_2H_5 - OH$	-169,74	$CH_3COOH + C_2H_5OH \underset{k^-}{\overset{k^+}{\rightleftarrows}} CH_3COOC_2H_5 + H_2O$	3,13
$CH_3COOC_2H_5$	-323,5		
H_2O	-237,29		
CH_4	-50,80	$CH_4 + 2O_2 \underset{k^-}{\overset{k^+}{\rightleftarrows}} CO_2 + 2H_2O$	818,2
CH_2	-394,47		

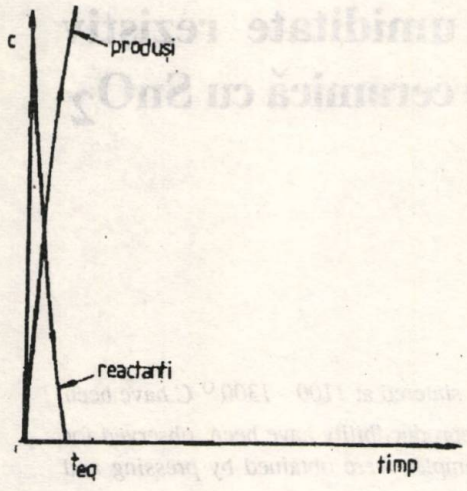


Fig. 3. Variaţia concentraţiilor reactanţilor şi produşilor într-o reacţie total ireversibilă ; la echilibru concentraţiile reactanţilor sînt cu cîteva ordine de mărime mai mici decît a produşilor de reacţie

participanţilor la reacţie fluctuează în jurul concentraţiilor de echilibru.

Deoarece cele două reacţii opuse se desfăşoară în condiţii total diferite, rezultă că reacţia opusă nu se poate desfăşura simultan cu reacţia directă. De asemenea, conform teoriei complexului activat, cele două căi de reacţie corespunzătoare fiind total diferite, rezultă mecanisme de reacţie total diferite.

In concluzie, reacţiile total ireversibile ce sînt caracterizate printr-o afinitate standard mare şi care implică o disipaţie mare se caracterizează prin :

- reacţia inversă nu se poate desfăşura simultan cu reacţia directă, ceea ce implică:

a) timpul necesar atingerii stării de echilibru este extrem de scurt.

b) concentraţiile reactanţilor la starea de echilibru sînt extrem de mici, practic nedecelabile, (fig.3)

c) cele două reacţii opuse au un mecanism de reacţie foarte complex şi diferit.

S-au discutat două cazuri extreme pentru a pune mai bine în evidenţă diferenţa dintre reacţiile parţial reversibile şi cele total ireversibile. Insă se cunoaşte că între aceste două cazuri extreme există un număr imens de reacţii de o valoare practică incontestabilă.

Bibliografie

1.GLASDORFF şi PRIGOGINE I., Thermodynamic Theory of Structure Stability and fluctuations - Wiley-Interscience Londra - New York, 1978

2.KIRILLIN, V.A., SYCHEV, V.V. şi SHEINDLIN, A.E.., Engeneering Thermodynamic -Mir Publishers Moscow, 1976.

3. BOURCEANU, G., GROSU, I. şi BELDIE, C., Evoluţie şi autoorganizare în sisteme de echilibru-Ed. Tehnică, Bucureşti, 1977.

4. NICOLIS, G. şi PRIGOGINE, I., Self - organization in Non-equilibrium Systems - Wiley-Interscience New York, 1977.

5. EBELING, W. Strukturbildung bei Ireeveriblen Prozessen Teubner - Verlagsgesellaschaft, 1976.

6. ROSS, J., HUNT, K.L., şi HUNT, P.M. , J.Chem. Phys., **88** , 1988, p.2719

7. VILCU, R., Termodinamică chimică - Ed. Tehnică, Bucureşti, 1975

8. PRIGOGINE, I. şi DEFAY, R., Chemical Thermodynamics - Longmans, 1962

9. SOLOMON S., LANDAUER, O., MATEESCU C., GEANĂ, D. şi VIŞAN T., Chimie Fizică - Ed. Didactică şi Pedagogică Bucureşti, 1981.

Intrat în redacţie : 13 VII 1990

IOSIF LINGVAY
RODICA GALASIU
ION GALASIU

Senzor de umiditate rezistiv pe bază de ceramică cu SnO_2

C.Z: 541.1

Sensitive humidity ceramic sensors based on SnO_2 sintered at 1100 - 1300 ^{o} C have been obtained and characterised. A high sensibility and reproductibility have been observed for the SnO_2 + TiO_2 + Sb_2O_3 composition . The samples were obtained by pressing and sintering at 1200°C for five hours. This sensor has been calibrated by measuring the variation of electric resistivity with the relative humidity of the air for humidity range between 3.39 % and 97.3%, at 25 ^{o} C .

Măsurarea umidităţii relative în cele mai diverse medii (aer, alimente, cereale, textile etc) este de o importanţă practică deosebită. Senzorii de umiditate mai des întîlniţi sînt cei capacitivi, care prezintă o serie de dezavantaje, cum ar fi electronică aferentă complexă, reproductibilitate şi precizie relativ scăzute etc. Scopul acestei lucrări este încercarea de a realiza un senzor de umiditate rezistiv, reproductibil într-o gamă largă de umidităţi şi temperaturi şi care să necesite o instalaţie electrică de măsură cît mai simplă.

Partea experimentală.

Pentru prepararea senzorilor s-au amestecat în mediu de eter etilic, cloroform, sau apă pulberi de SnO_2, TiO_2, Sb_2O_3, ZnO, PbO_2.

După uscare, pulberile au fost amestecate cu o soluţie de metilceluloză sau alcool polivinilic în apă drept liant. Presarea s-a făcut la 150 atm în matriţă de formă cilindrică, obţinuîndu-se pastile cu diametrul de 10 mm şi înălţimea de 3-5 mm. Pentru sinterizare, acestea s-au încălzit în cuptor electric ridicînd treptat temperatura timp de 4-5 h pînă la 1100-1300°C, menţinînd la palier încă 4-5 h şi apoi lăsîndu-se în cuptor să se răcească. Pastilele astfel obţinute au fost metalizate pe ambele feţe cu pastă conductoare de argint, care a fost şi ea sinterizată la 750°C. Schiţa senzorului astfel obţinut este prezentată în figura 1.

Aceşti senzori au fost etalonaţi măsurînd dependenţa între rezistenţa pastilei R şi umiditatea relativă a aerului RH la temperatură constantă de 25°C prin 12 puncte de umiditate relativă etalon obţinute în incinte

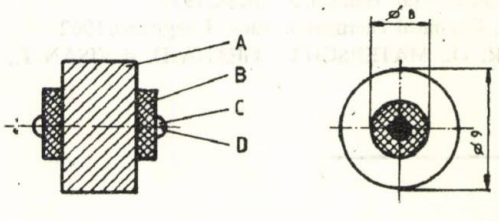


Fig.1.Schiţa senzorului de umiditate :
A - pastilă ceramică pe bază de SnO_2 ; B - contact argint ; C - lipitură cositor ; D - conductor cupru ;

Dr. ing. IOSIF LINGVAY - ICPE, Bucureşti. Chim. RODICA GALASIU şi dr.chim. IOAN GALASIU, Academia Română., Institutul de Chimie Fizică

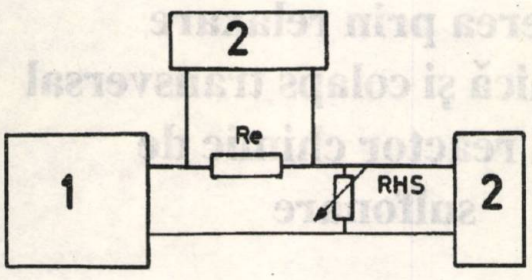


Fig.2. Schema instalaţiei electrice pentru etalonarea senzorilor şi măsurarea umidităţii relative a aerului : *1* - generator de semnal alternativ cu tensiune constantă la ieşire ; *2* - voltmetru electronic; *Re* - rezistenţă etalon de 10 k Ω ; *RHS* - senzor de umiditate rezistiv

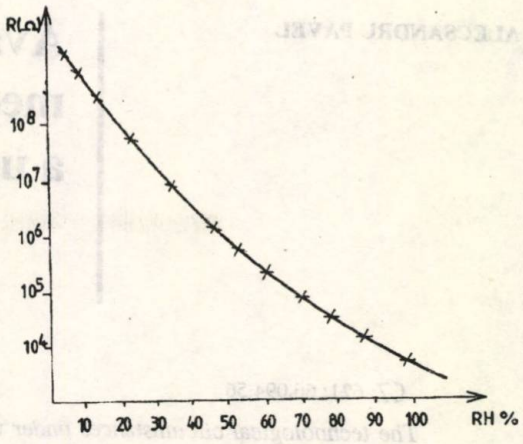


Fig. 3. Dependenţa rezistenţei electrice a senzorului *R* de umiditatea relativă a mediului *RH*

închise cu soluţii saturate de săruri. La determinarea rezistenţei senzorului în funcţie de umiditatea relativă a mediului s-a utilizat montajul din figura 2.

Măsurătorile s-au făcut în domeniul de frecvenţă 40 Hz - 10 kHz, la o tensiune de ieşire din generator constantă de 20 V.

Rezultate şi discuţii.

Rezultatele măsurătorilor $R = f(\%\ RH)$ sînt prezentate în figura 3, din care se observă că rezistenţa senzorului variază aproximativ exponenţial în domeniul 200 MΩ şi 9 kΩ pentru umidităţi relative cuprinse între 3,39% şi 97,3%.

Aşa cum se observă din figură, datorită variaţiei mari a rezistenţei în funcţie de umiditatea relativă a aerului, senzorul are o sensibilitate deosebit de mare.

Stabilitatea în timp a senzorului a fost relativ bună, respectiv nu s-au constatat abateri mai mari de 2% din valoarea rezistenţei la reveniri repetate în medii cu aceleaşi umidităţi. Sensibilitate mare şi reproductibilitate bună o au senzorii cu compoziţia $SnO_2 + TiO_2 + Sb_2O_3$ sinterizaţi timp de 5 h la 1200 ^oC.

De remarcat este faptul că rezistenţa senzorilor variază foarte puţin cu frecvenţa. Astfel, dacă frecvenţa variază între 40 Hz şi 1 kHz rezistenţa variază cu mai puţin de 1%, iar la o frecvenţă a semnalului de 10 kHz, rezistenţa variază doar cu 6% în comparaţie cu cea măsurată la 40 Hz. Acest lucru demonstrează faptul că senzorul sesizează variaţiile de umiditate în primul rînd rezistiv şi doar în măsură neglijabilă capacitiv.

S-au făcut de asemenea determinări de timp de răspuns pentru senzorii realizaţi, obţinînd valori de aproximativ 120 s pentru o variaţie de RH de aproximativ 10%.

Comparînd valorile obţinute cu performanţele senzorilor similari comercializaţi de firma SHIMIZU din Japonia şi descrise în literatura de specialitate (1), se constată faptul că senzorii realizaţi de autori sînt competitivi pe plan mondial.

Concluzii.

Au fost realizaţi senzori de umiditate rezistivi din materiale ceramice pe bază de SnO_2 cu performanţe similare senzorilor, care se comercializează pe plan mondial. Pentru a le îmbunătăţi în continuare performanţele trebuiesc continuate cercetările în vederea reducerii în continuare a timpului de răspuns. De asemenea, trebuie redusă rezistenţa electrică a maselor ceramice în vederea simplificării instalaţiei electrice de măsură.

Bibliografie

1. STANCIU, D., Senzori. Prezent şi perspectivă, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1987, p.78.

Intrat în redacţie : 6. XI 1990

ALECSANDRU PAVEL

Avarierea prin relaxare mecanică şi colaps transversal a unui reactor chimic de sulfonare

CZ: 621; 66.094.56

The technological circumstances under which a chemical sulphonation reactor failure can occur are presented. The general mechanical relaxation mechanism is described, the bearing capacity availability is analyzed in terms of mechanostatic stabilities and mechanical strength, the sulphomass leaking regime is studied and some technological aspects of technical safety in the industrial sulphonation process are examined.
The analysis of the results obtained makes possible to establish the failure cause and also to work out recomendations for the practical, technological and industrial activity.

Reactorul chimic de sulfonare este integrat în linia tehnologică de sulfonare a paranitrotoluenului (PNT) din figura 1, linia respectivă aparţinînd unei instalaţii de fabricare (la Giurgiu) a acidului paranitrotoluensulfonic (PNTS). Principalele date tehnice privind reactorul în discuţie se regăsesc în figura 2 şi în tabelul 1.
Potrivit regulamentului de fabricaţie şi instrucţiunilor de exploatare, în procesul discontinuu al sulfonării

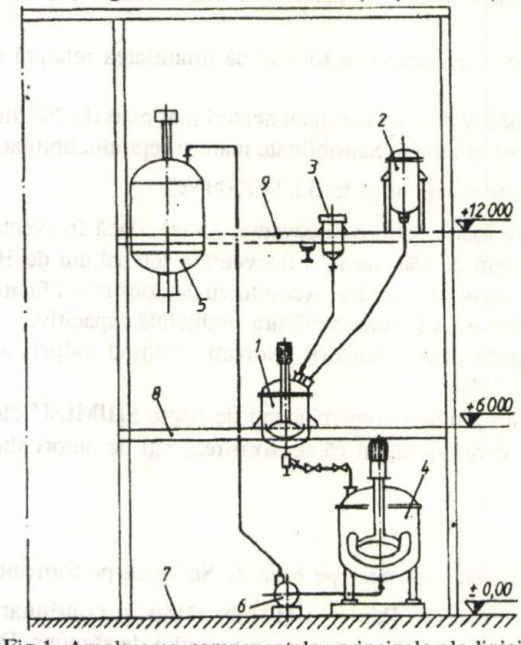


Fig.1. Amplasarea componentelor principale ale liniei tehnologice de sulfonare a PNT: *1* - reactorul de sulfonare; *2* - vasul de măsură pentru acidul sulfuric oleum; *3* - buncărul pentru încărcarea PNT; *4* - reactorul de diluare; *5* - filtrul cu agitator; *6*- pompa pentru evacuarea suspensiei de PNTS ; *7* - pardoseala de la cota ± 0,00 a clădirii; *8, 9* - planşeele de la cotele + 6000 şi, respectiv, + 12000 ale clădirii.

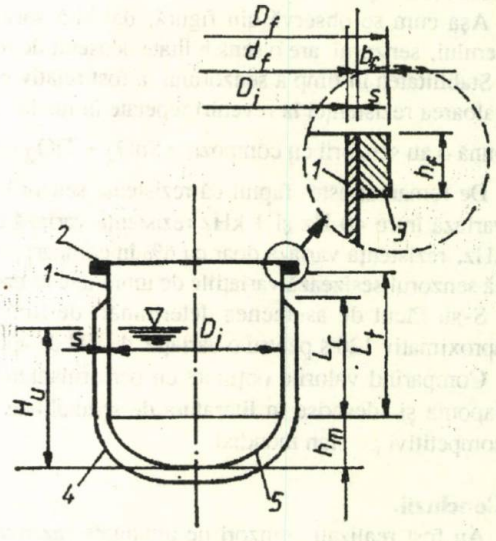


Fig.2. Schiţa constructivă a corpului reactorului de sulfonare: *1* - mantaua cilindrică; *2* - flanşa(pentru cleme); *3* - inelul flanşei; *4*- mantaua de încălzire(abur)-răcire(apă sau solă); *5* - fundul elipsoidal al mantalei(cu fustă cilindrică avînd înălţimea h_c = 54,5 mm).

Prof. dr. ing. ALECSANDRU PAVEL. Universitatea din Ploieşti - Institutul de Petrol şi Gaze, Departamentul de Fiabilitate

Tabelul 1

DATE TEHNICE PRIVIND REACTORUL CHIMIC DE SULFONARE AVARIAT PRIN RELAXARE MECANICĂ ŞI COLAPS TRANSVERSAL

Mărimea caracteristică, parametrul etc. şi notaţiile corespunzătoare			Unităţile de măsură	Valoarea sau altă menţiune
Tipul aparatului (recipientului) (fig. 2)			Reactor tehnologic cu agitator, cu manta cilindrică flanşată la partea superioară şi având fund elipsoidal (cu fustă cilindrică) la partea inferioară, respectiv echipat cu manta de încălzire-răcire la exterior şi cu capac bombat flanşat în cleme, emailat la interior	
Capacitatea geometrică *nominală* V_0			m^3	5
Dimensiunile principale	Lungimea (înălţimea) totală a corpului L_t		mm	1 326
	Lungimea de calcul a zonei rigidizate a mantalei cilindrice L_c		mm	1 181
	Înălţimea fundului elipsoidal (la nivelul suprafeţei mediane) h_m		mm	509
	Înălţimea de umplere H_u		mm	1 500
	Grosimea *nominală* (fără adaosuri) a peretului mantalei cilindrice s		mm	18
	Diametrele mantalei cilindrice de de bază	Interior *(nominal)* D_i	mm	1 800
		Exterior D_e	mm	1 836
		Mediu D_m	mm	1 818
	Dimensiunile principale ale inelului flanşei (pentru cleme) mantalei	Diametrul exterior D_f	mm	1 908
		Diametrul interior d_f	mm	1 836
		Lăţimea b_f	mm	36
		Grosimea h_f	mm	45
	Dimensiunile sudurilor plăcilor de ataşare la manta a suporturilor (4 buc) laterale	Cateta *a*	mm	10
		Lungimea totală $L_s = 2h_s + 2b_s$	mm	2 440
Parametrii tehnologici	Presiunea manometrică	De lucru p_l	bar(abs.)	0,30
		Maximă admisibilă de lucru p_{max}	bar	3,00
		De calcul p_c	bar	3,00
		De încercare hidraulică p_h	bar	4,54
		De încercare la etanşeitate p_e	bar	4,00
	Temperatura	Admisibilă de lucru t_l — Maximă	°C	+150
		Admisibilă de lucru t_l — Minimă	°C	- 20
		De calcul t_c	°C	200

Materialul de bază al componentelor corpului de reactor			Oţel EM 21	
Caracteristicile elastomecanice şi cele de calcul privind materialul de bază şi structura constructivă ale corpului reactorului	Rezistenţa de rupere, la 20°C, $\sigma_r = R_m$		N/mm^2	343
	Limita tehnică de curgere $\sigma_c = \sigma_{0,2} = R_c$	La 20°C	N/mm^2	225
		La 200°C	N/mm^2	177
	Limita tehnică de curgere (valoarea de calcul) $\sigma_c = \sigma_{0.2}$		N/mm^2	221
	Rezistenţa admisibilă a materialului de bază σ_a		N/mm^2	115,70
	Rezistenţa admisibilă a sudurilor în colţ ale plăcilor de ataşare a suporturilor $\tau_a = 0,5\ \sigma_a$		N/mm^2	57,85
	Modulul de elesticitate longitudinal (modulul lui Young) E		N/mm^2	$2 . 10^5$
	Coeficientul de contracţie transversală (coeficientul lui Poisson) μ		-	0,3
Caracteristicile tehnice ale clemelor	Numărul de cleme n_c		-	88
	Forţa pe care o poate prelua o singură clemă F_1	Minimă	kN	60
		Maximă	kN	160
Numărul ondulaţiilor (buclelor) datorite colapsului transversal al corpului (mantalei ← inelului flanşei) n			-	2

PNT, în vederea obţinerii unei şarje de acid PNTS, se implică 1 200 l de oleum 20% şi 600 kg de PNT, temperaturile restrictive corespunzătoare fiind următoarele : 68....70°C→ sulfonare PNT; 93°C → perfectare; 60°C→ răcire; max. 70°C → diluare şi 10°C→ cristalizare. Sinteza acidului PNTS presupune - în mod normal - următorul flux tehnologic (fig.1):

- acidul sulfuric oleum 20% se alimentează în reactorul de sulfonare *1* din vasul de măsură *2*, prin curgere gravitaţională;
- după ce se asigură funcţionarea agitatorului reactorului *1*, se procedează la introducerea manuală, în porţii mici (cu scafa) şi prin intermediul buncărului *3*, a PNT bine mărunţit (nu în stare de bulgări!); totodată, permanent se urmăreşte - vizual - temperatura indicată de termometrul local, care, în masa de reacţie (*sulfonare*), nu trebuie să depăşească 68....70°C; menţinerea temperaturii respective se realizează fie prin dozarea adecvată a PNT, fie - în situaţii impuse - prin vehicularea apei de răcire în mantaua dublă a reactorului *1*;
- introducerea cantităţii permise de PNT finalizîndu-se în circa 3 h, masa de reacţie se mai menţine încă 30 min la temperatura de 68....70°C; după aceasta, dîndu-se abur în mantaua dublă a reactorului *1*, temperatura se creşte progresiv pînă la 93°C şi se menţine la acest nivel în decursul a 2,5 h, bineînţeles, pentru *perfectarea* sulfonării;
- analiza de laborator indicînd lipsă de PNT în masa de reacţie şi, deci, sfîrşitul sulfonării, se trece la *răcirea* pînă la 60°C a produsului de reacţie (sulfomasa); cu această ultimă temperatură, produsul respectiv(sulfomasa) se transvazează prin curgere gravitaţională din reactorul 1 în reactorul de diluare-cristalizare *4*, care, în prealabil s-a alimentat cu 2 200 l de apă răcită (cu solă în mantaua dubla) pînă la 5°C; în timpul procesului de *diluare*, debitul de sulfomasă cu care se alimentează reactorul *4*, se reglează astfel, încît temperatura tehnologică să nu depăşească max. 70°C;
- în finalul diluării, masa de reacţie se răceşte pînă la 10°C *(cristalizare)*, circulînd solă prin mantaua dublă a reactorului *4*, după care ea se vehiculează cu pompa *6* în filtrul cu agitator *5*, supunîndu-se operaţiei tehnologice de separare prin *filtrare*; produsul finit, astfel obţinut, merge la fabricarea albitorilor optici.

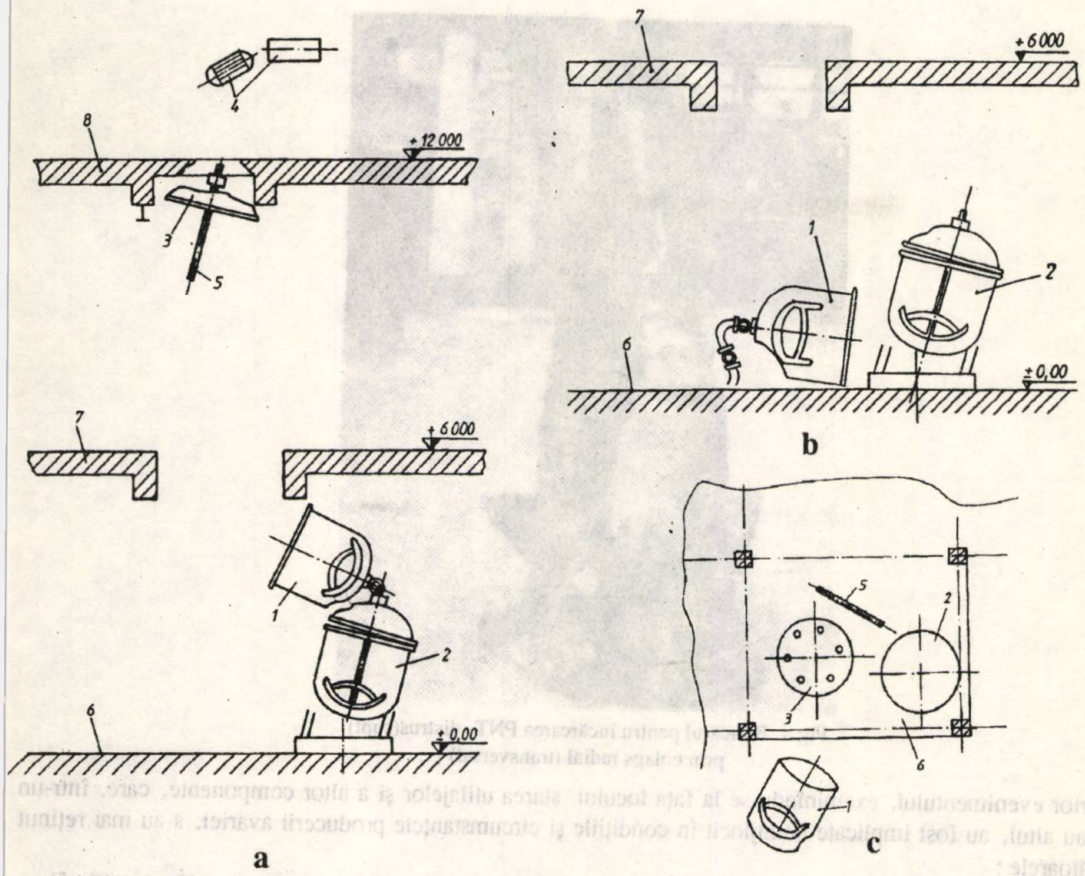


Fig. 3. Unele secvenţe ale evoluţiei evenimentului :
a - poziţia componentelor principale ale reactorului de sulfonare în momentul unor impacte avariatoare; *b* - răsturnarea corpului reactorului de sulfonare şi înclinarea reactorului de diluare-criatalizare; *c* - poziţia la cota ± 0,00, după eveniment, a componentelor nominalizate ; *1*- reactorul de sulfonare (mantaua); *2* - reactorul de diluare-cristalizare ; *3* - capacul bombat(flanşat în cleme) al reactorului *1*; *4* - grupul motorului de acţionare al agitatorului reactorului *1* ; *5* - arborele agitatorului reactorului *1* ; *6* - pardoseala clădirii tehnologice la cota ± 0,00 (parter); *7,8* - planşeele clădirii tehnologice la cotele + 6 000 mm (etaj I) şi, respectiv, + 12 000 mm (etaj II).

Elaborîndu-se cea de-a 53-a şarjă de acid PNTS, ulterior orei 23 (în schimbul III) s-a trecut la operaţia tehnologică de răcire şi, contrar fluxului de fabricaţie normal, aceasta s-a continuat în decursul a peste 10 h - pînă în jurul orei 10 (schimbul II), cînd s-a produs evenimentul generator de avarie cu accidentări umane (stropirea şi arderea chimică cu sulfomasă a patru persoane, dintre acestea una decedînd la spital),. Evenimentul respectiv, apreciat în grabă ca fiind de tipul unei explozii, a fost precedat de o şuierătură prelungă şi bine percepută de către martorii oculari, asemănătoare zgomotului specific deschiderii supapelor de destindere, căreia i-a urmat împrăştierea explozivă şi fără flacără a sulfomasei în incinta instalaţiei. Fenomenul, nestăpînit şi ultrarapid distructiv, localizîndu-se în reactorul de sulfonare (*1* în fig.1 şi 3), a catapultat cu violenţă - pe verticală în sus - capacul bombat *3* (flanşat în cleme) al reactorului, împreună cu arborele agitatorului *5* (fără ancoră) şi cu grupul motorului de acţionare *4*, care, după ce au perforat planşeul *8* de la cota + 12 000 mm (etajul II), distorsionînd şi grinda monorai de sub acelaşi planşeu, s-au prăbuşit prin golul de montaj al reactorului de sulfonare (existent în planşeul 7 al etajului I) pe pardoseala *6* de la cota ± 0,00 (fig.3). Totodată, corpul reactorului de sulfonare *1*, cu ancora agitatorului în interiorul său, a fost brusc dislocat din sistemul propriu de rezemare (cu patru suporturi laterale simetrice) şi expulzat violent, aproximativ vertical, în jos, intrînd în coliziune tangenţială cu reactorul de diluare-cristalizare *2*, răsturnîndu-se şi apoi aterizînd pe pardoseala *6* de la cota ± 0,00 (la circa 1 m în afara clădirii de incintă - fig.3, *a* - *c*). In principal, distrugerile materiale propriu-zise au inclus reactorul de sulfonare, buncărul pentru încărcarea PNT (fig.4), conductele de pe liniile tehnologice şi de utilităţi (circa 60 m), cîteva armături de tip robinet şi unele geamuri sparte ale clădirii, care, de altfel, nu a fost afectată în structura sa de rezistenţă.

Fig.4. Buncărul pentru încărcarea PNT, distrus(supt) prin colaps radial (transversal)

Ulterior evenimentului, examinîndu-se la faţa locului starea utilajelor şi a altor componente, care, într-un fel sau altul, au fost implicate nemijlocit în condiţiile şi circumstanţele producerii avariei, s-au mai reţinut următoarele :

a) forma post-avarie, deformată şi distorsionată, a mantalei (corpului) reactorului de sulfonare (fig.5), a buncărului pentru încărcarea PNT (fig.4) şi a tubulaturii de racordare buncăr - reactor, respectiv a piciorului buncărului, a fost cea care corespunde - întru totul şi riguros - colapsului radial (*transversal*), materializabil ca atare numai în starea de vacuumare interioară, adică numai în condiţii de exercitare a unei anumite presiuni exterioare ; pentru corpul reactorului şi mai ales pentru partea superioară a mantalei acestuia (fig.5), *b, c* şi *e*), deci şi pentru inelul flanşei sale (fig.5c, e şi f), circumstanţele de colaps s-au identificat - chiar de la prima vista - cu cele implicînd o puternică ovalizare ireversibilă (cînd $n = 2$, - tab.1, aici n fiind numărul ondulaţiilor/buclelor după care a survenit pierderea radială de stabilitate în stadiul elastoplastic);

b) dintre cele patru reazeme (suporturi) laterale ale reactorului de sulfonare, două au cedat prin *smulgerea* din sudură a plăcii de ataşare la mantaua exterioară (de încălzire-răcire), direcţia de smulgere fiind *radială* (reazemele respective aflîndu-se pe feţele aşa-zise supte ale corpului - 1 în fig. 5, *a, c, e* şi *f*), iar celelalte două - diametral opuse pe feţele aşa - zise *refulate* ale corpului (*2* în fig.6, b, d, e şi f) - au cedat prin solicitare *longitudinală* (verticală) violentă, exercitată de sus în jos, cu efecte neunivoce;

c) nici una dintre cele 88 de cleme, care flanşau capacul reactorului de sulfonare, nu a fost ruptă sau distorsionată/deformată prin întindere-încovoiere, mai mult de 50% dintre acestea aflîndu-se căzute şi intacte pe planşeul (*8* în fig.1) de la cota +6 000 mm şi pe pardoseala (*7* în fig.1) de la cota ± 0,00;

d) capacul bombat al reactorului de sulfonare (*3* în fig.3) nu a prezentat efecte vizibile, specifice colapsului datorat vacuumării interioare, structural el fiind apreciabil mai rigid decît mantaua (corpului) de bază.

Faţă de cele menţionate, s-a impus efectuarea de studii, analize şi determinări sau interpretări privind modelarea circumstanţelor tehnice şi tehnologice, care au precedat şi facilitat survenirea avariei în sistemul reactorului de sulfonare, respectiv *:

1) mecanismul general al relaxării mecanice, continue şi de la sine, a componentelor de sisteme tehnice (armături de tip robinet de închidere, îmbinări demontabile sau semidemontabile etc.) cu strîngere iniţiaă ;

* Problematica corespunzătoare punctelor 5...7 şi aliniatului 4 a fost examinată şi elucidată de către dl. conf. dr. chim. Stelian Neagoe, de la Universitatea din Ploieşti- Institutul de Petrol şi Gaze , Catedra de Chimie.

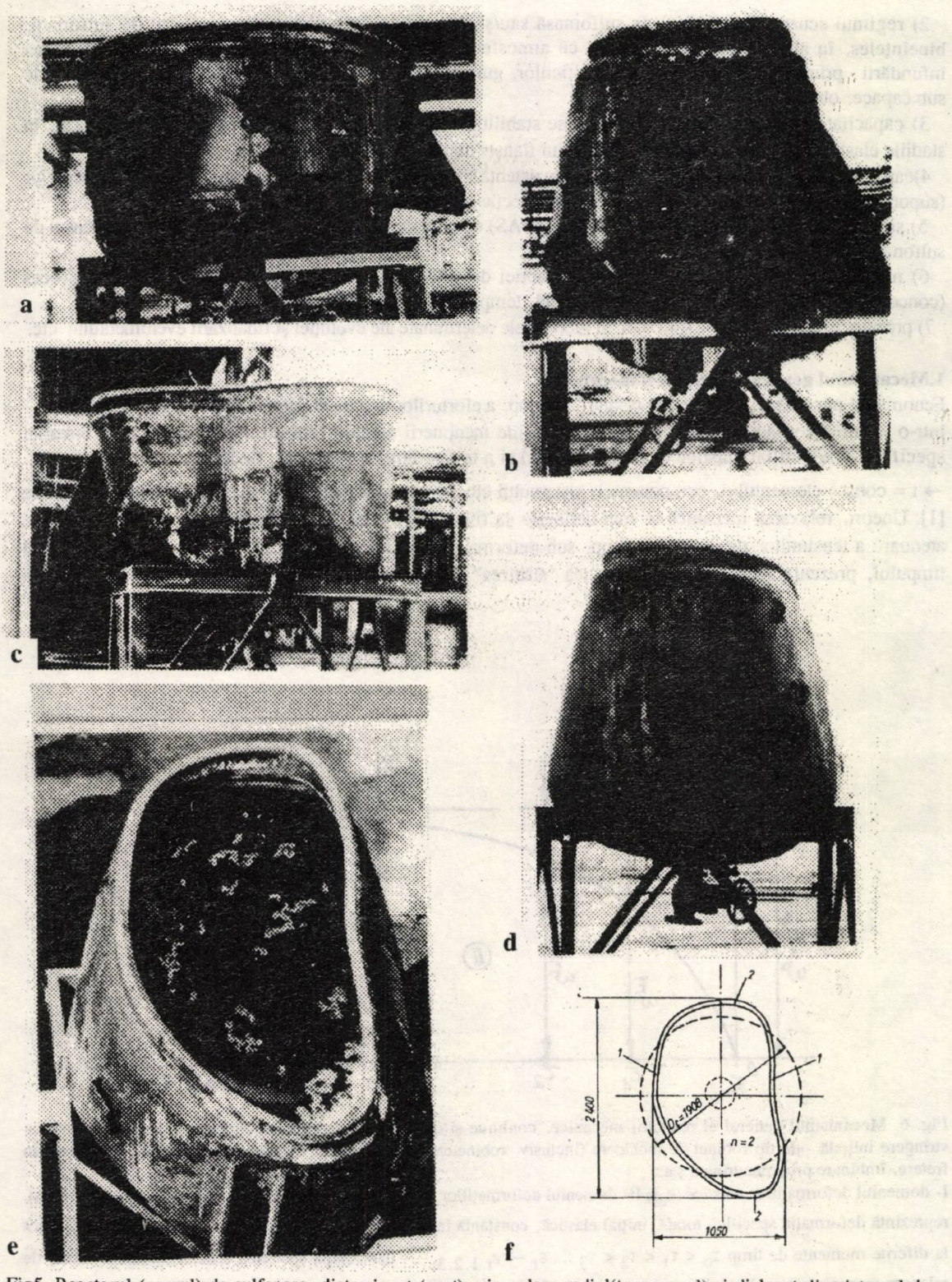


Fig5. Reactorul (corpul) de sulfonare, distorsionat (supt) prin colaps radial(transversal) şi dislocat din sistemul de rezemare prin acţiunea mixtă şocantă, eventual imperceptibil succesivă, a colapsului şi a efectului baric reactiv: *a....d* - vederea pe cele patru laterale; *e* - vederea de sus în poziţia *d*, după umplerea cu apă a mantalei principale(pentru verificarea integrităţii sale mecanice); *f* - forma distorsionată a inelului flanşei de manta; *1* - feţele supte (poz. *a* şi *c*); *2* - feţele refulate (poz. *b* şi *d*).

2) regimul scurgerii (scăpării) de sulfomasă sau/şi de acid sulfuric oleum din reactorul de sulfonare, bineînţeles, în alternativa necomunicării cu atmosfera spaţiului tehnologic înconjurător, adică în starea înfundării - prin depuneri consistente a - orificiilor, gurilor, tubulaturilor, microspaţiilor şi macrospaţiilor de sub capace, obturatoare, flanşe oarbe etc.;

3) capacitatea portantă, pe considerente de stabilitate mecanostatică, a mantalei cilindrice de bază, în stadiile elastic şi plastic, de asemenea a inelului flanşei mantalei principale;

4)capacitatea portantă, pe considerente de rezistenţă mecanică, a sudurii de ataşare a plăcilor reazemelor (suporturilor) laterale, smulse prin solicitare în direcţie radială ;

5) sintetizarea condiţiilor standard (conform STAS) de calitate ale materiilor prime utilizate în procesul de sulfonare;

6) mecanismul general de desfăşurare a reacţiei de sulfonare şi influenţa diferiţilor factori de proces (concentraţia acidului sulfuric la sfîrşitul reacţiei, temperatura ş.a.) asupra acestuia ;

7) presiunea din reactorul de sulfonare în momentele determinate ale evoluţiei şi finalizării evenimentului etc.

1.Mecanismul general al relaxării mecanice

Fenomenul micşorării continue (de la sine), în timp, a eforturilor unitare σ într-un element sau sistem , ori intr-o anumită componentă structurală, în condiţiile menţinerii neschimbate (în acelaşi timp) a deformaţiei specifice *totale* iniţial elastice ($\varepsilon_0 = \varepsilon_e$ =const.) şi a temperaturii (de calcul, de lucru, de încercare etc. $\rightarrow$ t = const.) elementului, componentei, sistemului etc, se numeşte *relaxare mecanică* a eforturilor unitare [1]. Uneori, relaxarea mecanică se mai defineşte ca fiind *proprietatea materialelor* tehnice de a prezenta o atenuare a tensiunilor mecanice, în timp, sub deformaţie specifică constantă [2 - 5]. Evident, în decursul timpului, prezenţa acestui fenomen implică "slăbirea" îmbinărilor, joncţiunilor, conjugărilor etc. cu/prin

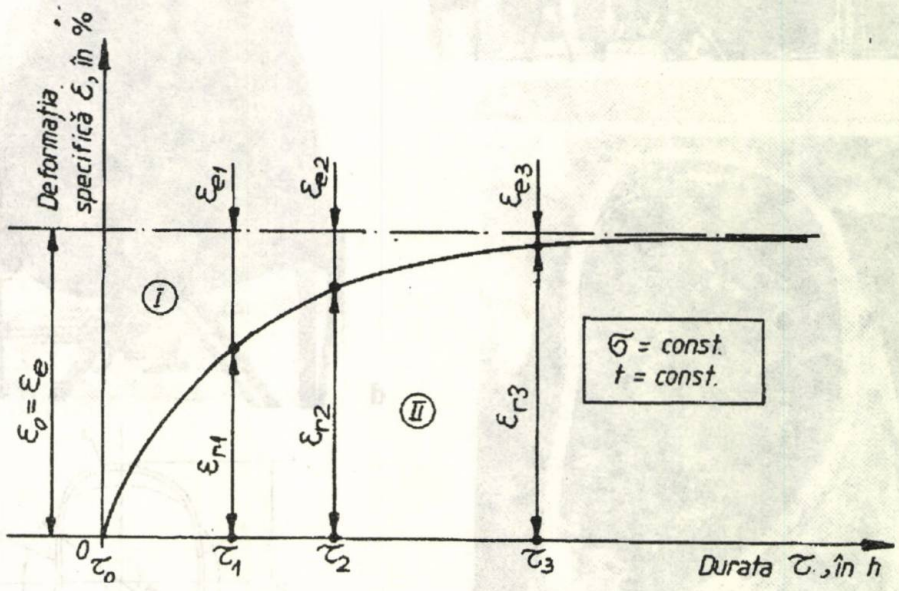


Fig. 6. Mecanismul general al relaxării mecanice, continue şi de la sine, a componentelor de sisteme tehnice - cu strîngere iniţială - de tip robinet de închidere (inclusiv robinetele cu membrană), îmbinare prin flanşe, îmbinare prin fretare, îmbinare prin mandrinare ş.a.:

I- domeniul deformaţiilor *elastice* (ε_e); II- domeniul deformaţiilor *remanente* de relaxare mecanică(ε_r) ; $\varepsilon_0 = \varepsilon_e$ = const. reprezintă deformaţia specifică *totală*, iniţial elastică, constantă în timp ; $\varepsilon_e \rightarrow \varepsilon_{e\,1,2,3}$, - deformaţia specifică *elastică* la diferite momente de timp $\tau_0 < \tau_1 < \tau_2 < \tau_3$ ...; $\varepsilon_r \rightarrow \varepsilon_{r\,1,2,3}$, .. - deformaţia specifică *remanentă* (ireversibilă) de relaxare mecanică la aceleaşi diferite momente de timp $\tau_0 < \tau_1 < \tau_2 < \tau_3 < ...$; τ_0-momentul de timp (de referinţă) al strîngerii iniţiale, *maxime* ($\varepsilon_r = 0 \rightarrow \varepsilon_0 = \varepsilon_e$) ; $\tau_{1,2,3}$, ... - momentul de timp (ultim într-o stare nominalizată) al strîngerii aşa - zise finale, *minime* (de ex. $\varepsilon_0 = \varepsilon_{r3} + \varepsilon_{e3} \rightarrow \varepsilon_{r3} >> \varepsilon_{e3}$, deci $\varepsilon_{e3} \rightarrow 0$. *Notă.* Curba de dependenţă $\varepsilon = \varepsilon(\tau)$ corespunde unei anumite legi de corelare, pentru o temperatură dată t = const.

strîngere elastică inițială, în esență el identificîndu-se prin transformarea parțială, treptată și lentă, în timp, a deformației inițiale $\varepsilon_0 = \varepsilon_e$ = const. într-o deformație remanentă (de relaxare mecanică ε_r - fig.6). Cu cît temperatura (constantă) este mai ridicată, cu atît fenomenul de relaxare mecanică evoluează mai intens*.

Testarea materialelor tehnice la relaxare mecanică se poate efectua în condițiile solicitării la întindere (tracțiune) - compresiune(constrîngere), încovoiere (flexiune) sau răsucire (torsiune), pe mașini de încercare speciale, cea mai răspîndită metodă de încercare fiind cea fundamentată pe *principiul compensației* (compensarea deformațiilor remanente de relaxare ε_r, care se ivesc în timp la temperatură constantă, se asigură prin diminuarea corespunzătoare a intensității eforturilor unitare cu decurgerea timpului).

Matematic, fenomenele de relaxare mecanică a eforturilor unitare se pot exprima prin intermediul ecuației transformării în timp a deformației elastice ε_e în deformație remanentă de relaxare mecanică ε_r, toată vremea deformația specifică totală inițială ε_0 rămînînd constantă, adică :

$$\varepsilon_0 = \varepsilon'_e + \varepsilon_r = \text{const.}, \qquad [\%] \qquad (1)$$

unde :

$$\varepsilon'_e = \varepsilon_e - \varepsilon_r \qquad [\%] \qquad (2)$$

Curbele *tipice* de relaxare mecanică a eforturilor unitare (fig.7) cuprind, în general, trei domenii (I, II și III), funcționarea sub sarcină și, deci, exploatarea tehnologică, cu durata de serviciu τ_s, recomandîndu-se a se face numai în domeniul relaxării mecanice stabilizate (II). Domeniul relaxării mecanice intensive (III) se caracterizează printr-o viteză de relaxare $d\sigma/d\tau = \dot{\sigma}$ mare și accelerat crescătoare, în limitele sale survenind pierderea aproape completă a capacității de rezistență mecanică, mai ales în condițiile temperaturilor *t* suficient de ridicate.

Pentru transcrierea matematică a domeniului II din curba tipică de relaxare mecanică (fig7) se poate utiliza formula lui Oding :

$$\sigma_\tau = \sigma'_0 \exp\ (-\tau/\Delta\tau), \qquad [N/mm^2] \qquad (3)$$

în care [1] : σ'_0 reprezintă efortul unitar σ, în N/mm^2, corespunzător momentului inițial, de această dată *momentul inițial* fiind chiar momentul (τ'_0) în care începe domeniul II ; τ - durata, în h, corespunzătoare momentului respectiv dat; $\Delta\tau$ - durata, de asemenea în h, necesară coborîrii intensității efortului unitar σ de la un interval orar de încercare la altul. Logaritmînd expresia (3), se obține :

$$\lg \sigma_\tau = \lg \sigma'_0 - 0,3622\, \tau/\Delta\tau \qquad (4)$$

ceea ce, în coordonatele semilogaritmice, reprezintă ecuația unei drepte (fig.8). Dependența liniară (4) a folosit și încă folosește drept bază pentru *extrapolarea liniară* a rezultatelor, în cazul duratelor de serviciu $\tau \rightarrow \tau_s$ mai mari decît cele pentru care s-au efectuat încercările de relaxare mecanică.

Cunoașterea și, prin urmare, evaluarea susceptibilității materialelor tehnice la apariția și materializarea fenomenului de relaxare mecanică are semnificație aparte în stadiul dimensionării și, deci, al alegerii materialelor respective pentru șuruburile (prezoanele) și clemele îmbinărilor flanșate, pentru arcurile care lucrează comprimate sau tensionate inițial, pentru rotoarele de pompe centrifuge și de turbine fretate pe arbori, pentru îmbinările prin strîngere elastică (mandrinare mecanică sau hidraulică, dornuire etc.), pentru elementele de etanșare (garnituri, membrane, presgarnituri, cutii de etanșare, inele de etanșare) etc.

Așadar, prin natura sa și prin efectele pe care le generează (diminuarea capacității de rezistență mecanică a îmbinărilor, desetanșarea de la sine a armăturilor de tipul robinetelor de închidere, atenuarea strîngerii în cazul îmbinărilor cu strîngere inițială etc.), relaxarea mecanică a eforturilor unitare este un fenomen nedorit, care, deci, trebuie prevenit sau evitat.

2.Analiza disponibilității de capacitate portantă

2.1. *Stabilitatea mecanostatică a mantalei cilindrice și inelului flanșei*

M a n t a u a c i l i n d r i c ă d e b a z ă . In alternativa comportării *elastice* a mantalei cilindrice de bază a reactorului de sulfonare (tab. 1 și fig.2), rezultă ($n = 2$ sau $n > 2$ - fig.5, *f*) :

- conform formulei Bresse - Bryan :

* Cu predilecție în cazul materialelor nemetalice (cauciuc, piele, materiale plastice ș.a.), puse în operă, care prezintă sensibilitate accentuată la efectul termic(N.A.).

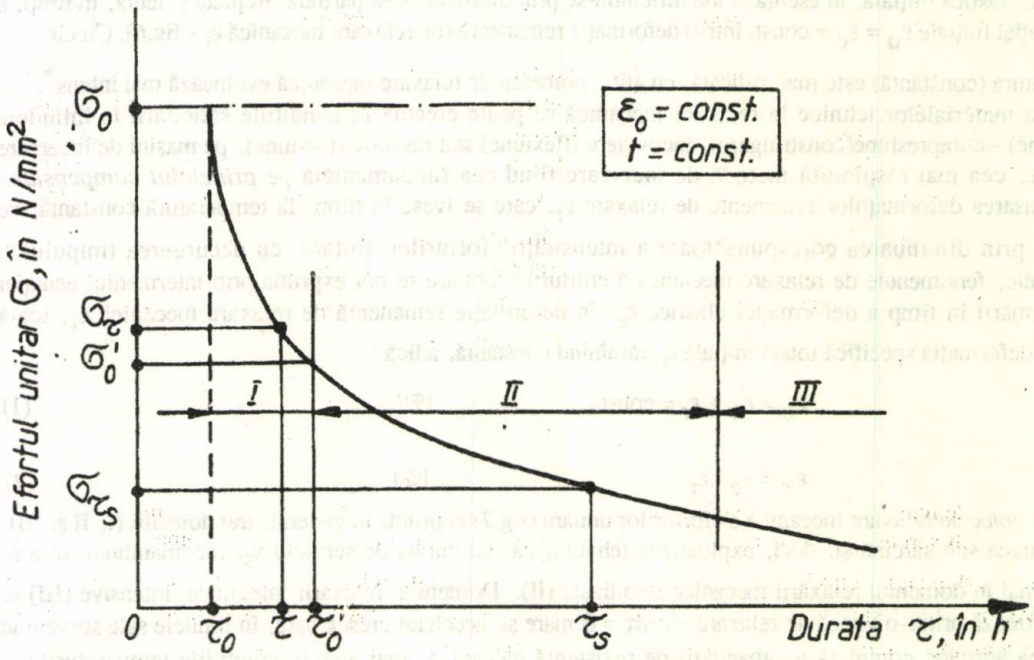


Fig.7. Curba tipică de relaxare mecanică a eforturilor unitare:
I- domeniul relaxării mecanice în curs de *atenuare* ; II- domeniul relaxării mecanice *stabilizate* ; III- domeniul relaxării mecanice intensive; τ- durata, în h, la un moment dat, pentru care $\sigma \rightarrow \sigma_\tau$; τ_0- durata inițială (de referință), în h, pentru care $\sigma \rightarrow \sigma_0$; τ_s - durata de serviciu, în h, pentru care $\sigma \rightarrow \sigma_{\tau_s}$ (de ex., pentru τ_s = 30 000 h, corespunde $\sigma = \sigma_{30\,000}$).

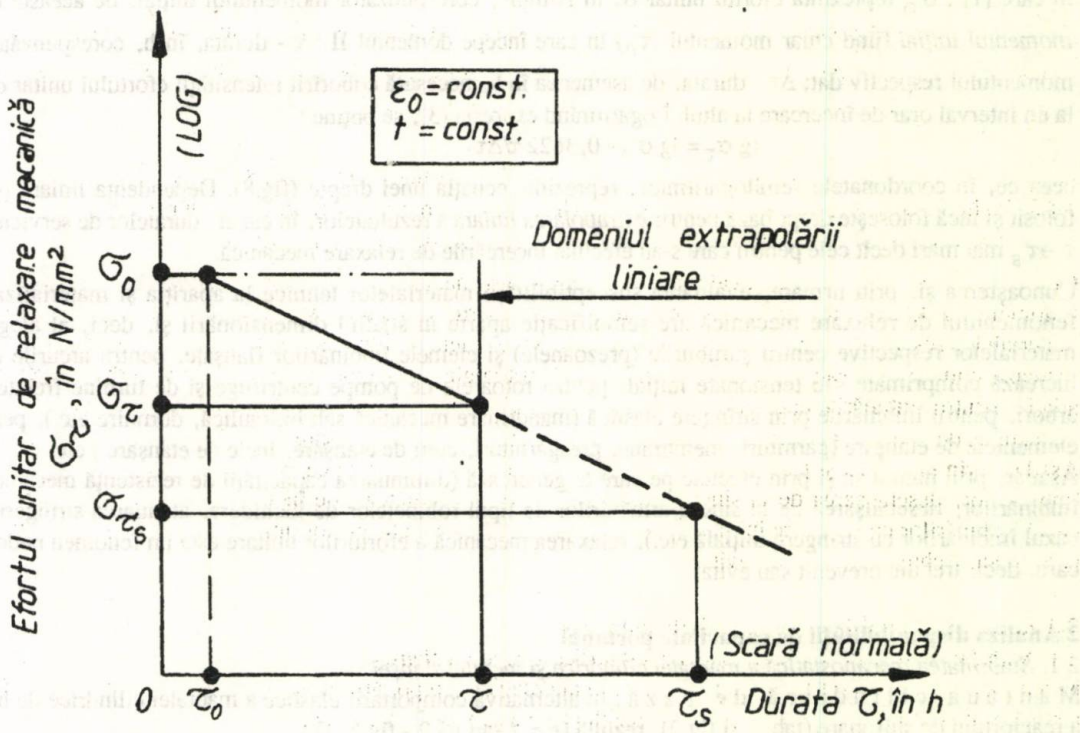


Fig. 8. Dependența de timp (durată) a eforturilor unitare de relaxare mecanică:
(————) - domeniul precizat experimental;
(- - - - - - - - -) - domeniul extrapolat liniar

$$p_{sup\ min} = \frac{E}{4(1-\mu^2)}\left(\frac{2s}{D_m}\right)^3 = 2,1978\,E\left(\frac{s}{D_m}\right)^3 = 2,1978 \cdot 2 \cdot 10^5 \left(\frac{18}{1818}\right)^3 =$$

$= 0,427$ MPa $\rightarrow 4,3$ bar,

deci :

$$p_s = \frac{p_{sup\ min}}{c_{sup}} = \frac{4,3}{5,00} = 0,86 \text{ bar;}$$

• conform formulei Ramm :

$$p_{sup\ min} = 2,5957\sqrt{\frac{s^5}{D_m^3 L_c^2}} = 2,5957\,E\,\frac{s^2}{L_c D_m \sqrt{D_m / s}} =$$

$$= 2,5957 \cdot 2 \cdot 10^5 \cdot \frac{18^2}{1181 \cdot 1818 \cdot \sqrt{1818/18}} = 7,795 \text{ MPa} \rightarrow 77,95 \text{ bar,}$$

deci :

$$p_s = \frac{p_{sup\ min}}{c_{sup}} = \frac{77,95}{4,00} = 19,48 \text{ bar,}$$

deoarece (s-a admis, prin ipoteză mult acoperitoare, $n \geq 4$) :

$$L_{cr} = 1,1785\,D_m\sqrt{D_m / s} = 1,1785 \cdot 1818 \cdot \sqrt{1818/18} = 21\,532 \text{ mm} \gg L_c = 1181 \text{ mm,}$$

L_{cr} reprezentînd aşa-zisa lungime (dimensiune determinantă) critică, iar p_s - presiunea exterioară admisibilă pe considerente de stabilitate mecanostatică ;

• conform formulei PT ISCIR C 4 - 78 (1980) :

$$p_{inf\ calc} = 1,69\,E\left(\frac{Di}{L_c}\right)\left(\frac{s}{D_i}\right)^2\sqrt{\frac{s}{D_i}} = 1,69 \cdot 2 \cdot 10^5 \cdot \left(\frac{1800}{1181}\right) \cdot \left(\frac{18}{1800}\right)^2 \cdot$$

$$\cdot \sqrt{\frac{18}{1800}} = 5,15 \text{ MPa} \rightarrow 51,50 \text{ bar,}$$

deci:

$$p_s = \frac{p_{\text{inf calc}}}{c_{\text{inf}}} = \frac{51,50}{2,50} = 20,60 \text{ bar.}$$

Aşadar :

$$\text{min. } p_s = 0,86 \text{ bar}$$

şi corespunde la $n = 2$ (fig.5).

In alternativa comportării *plastice* a mantalei cilindrice de bază a reactorului de sulfonare (fig. 2 şi tab.1), se obţine [8] :

• conform formulelor CAER - varianta constructivă cu *rigidizare* transversală :

$$p_{cr} = \frac{2 s \sigma_c}{D_i + 1,02 \frac{L_c^2 D_i^2}{s^3} \left(\frac{\sigma_c}{E} \right)^2} =$$

$$= \frac{2 \cdot 18 \cdot 177}{1800 + 1,02 \cdot \frac{1181^2 \cdot 1800^2}{18^3} \cdot \left(\frac{177}{2 \cdot 10^5} \right)^2} =$$

$$= 2,63 \text{ MPa} \rightarrow 26,30 \text{ bar,}$$

deci:

$$p_s = \frac{p_{cr}}{c_{cr}} = \frac{26,30}{2,016} = 13,05 \text{ bar,}$$

deoarece:

$$\left(\frac{2L_c}{D_m} \right) = \left(\frac{2 \cdot 1181}{1818} \right)^2 = 1,688 \ll 2,5 \frac{D_m}{s} = 2,5 \cdot \frac{1818}{18} = 252,500 ;$$

$$\frac{L_c}{D_m} = \frac{1181}{1818} = 0,650 < 0,3 \frac{E}{\sigma_c} \left(\frac{2s}{D_m} \right)^{1,5} = 0,3 \cdot \frac{2 \cdot 10^5}{177} \cdot \left(\frac{2 \cdot 18}{1818} \right)^{1,5} = 0,945 ;$$

$$c_{cr} \geq 1,5 \left[1 + 1,02 \left(\frac{\sigma_c}{E} \right)^2 \frac{D_i L_c^2}{s^3} \right] = 1,5 \cdot \left[1 + 1,02 \cdot \left(\frac{177}{2 \cdot 10^5} \right)^2 \cdot \frac{1800 \cdot 1181^2}{18^3} \right] = 2,016;$$

• conform formulelor CAER - varianta constructivă fără *rigidizare* transversală :

$$p_{cr} = \frac{2\,s\,\sigma_c}{D_i + 0,67\,\frac{D_i^{\,3}}{s^2}\left(\frac{\sigma_c}{E}\right)} = \frac{2 \cdot 18 \cdot 177}{1800 + 0,67 \cdot \frac{1800}{18^2} \cdot \left(\frac{177}{2 \cdot 10^5}\right)} =$$

$= 0,511$ MPa $\rightarrow 5,11$ bar,

deci:

$$p_s = \frac{p_{cr}}{c_{cr}} = \frac{5,11}{10,39} = 0,49 \text{ bar},$$

întrucît:

$$c_{cr} \geq 1,5 \left[1 + 0,67\,\frac{\sigma_c}{E}\left(\frac{D_i}{s}\right)^2\right] = 1,5 \cdot \left[1 + 0,67 \cdot \frac{177}{2 \cdot 10^5} \cdot \left(\frac{1800}{18}\right)^2\right] = 10,39.$$

Prin urmare, de această dată:
$\min.p_s = 0,49$ bar.

I n e l u l f l a n ş e i . Avînd în vedere că (tab.1 şi fig. 2) :

$$I \rightarrow I_f = \frac{b_f\,h_f^{\,3}}{12} = \frac{36 \cdot 45^3}{12} = 2,73375 \cdot 10^5 \text{ mm}^4;$$

$$D_m \rightarrow D_{mf} = \frac{D_f + d_f}{2} = \frac{1908 + 1836}{2} = 1872 \text{ mm},$$

conform formulei clasice (în cazul n = 2, fig.5) Bresse-Bryan se obţine:

$$q_{sup\,min} = \frac{24\,EI_f}{D_{mf}^3} = \frac{24 \cdot 2 \cdot 10^5 \cdot 2,73375 \cdot 10^5}{1872^3} = 200,02 \text{ N/mm},$$

astfel că:

$$p_{sup\,min} = \frac{q_{sup\,min}}{L_c} = \frac{200,02}{1181} = 0,169 \text{ MPa} \rightarrow 1,70 \text{ bar},$$

deci:

$$p_s = \frac{p_{\text{sup min}}}{c_{\text{sup}}} = \frac{1,70}{5,00} = 0,34 \text{ bar}$$

sau [2] :

$$p_s \leq \frac{EI_f}{0,1083\, c_{\text{sup}}\, L_c\, D_{mf}^3} = \frac{2 \cdot 10^5 \cdot 2.73375 \cdot 10^5}{0,1083 \cdot 5,00 \cdot 1181 \cdot 1872^3} = 0,013 \text{ MPa} \rightarrow 0,13 \text{ bar.}$$

Aşadar :

min. $p_s = 0,13$ bar.

2.2*Rezistenţa mecanică a sudurii suporturilor laterale*

Pentru un singur reazem (suport) lateral, condiţia de rezistenţă privind cedarea prin smulgere din sudură a plăcii de ataşare la mantaua exterioară este următoarea :

$$P_s \leq A_s \tau_a ,$$

în care (tab.1 şi fig.2*) :

$P_s = p_s D_e L_t$; [N]

$A_s = 0,5\, a\, L_s$; [mm^2]

$L_s = b_s \ldots (2h_s + 2b_s) = 400 \ldots 2440$ mm,

rezultînd:

$$p_s \leq \frac{A_s\, \tau_a}{D_e L_t} = \overline{p_s} L_s , \qquad [\text{N/mm}^2 \rightarrow \text{MPa}] \qquad (5)$$

unde :

$$\overline{p_s} = \frac{0,5\, a\, \tau_a}{D_e L_t} = \frac{0,5 \cdot 10 \cdot 57,85}{1836 \cdot 1326} = 1,188 \cdot 10^{-4} \text{ N/mm}^3$$

Valorile p_s, obţinute cu formula 5, sînt redate în tabelul 2, constatîndu-se că :

min. $p_s = 0,475$ bar.

Tabelul 2

VALORILE MAXIME p_s

Lungimea de calcul a sudurii în colţ de ataşare la mantaua exterioară a plăcii reazemului (suportului) lateral L_s, în mm	Valorile corespunzătoare maxime (limitative) p_s (formula 5)	
	MPa	bar
$L_s = b_s = 400$	0,0475	0,475
$L_s = 2b_s = 800$	0,0950	0,950
$L_s = h_s = 820$	0,0974	0,974
$L_s = (b_s + h_s) = 1\,220$	0,1449	1,449
$L_s = 2h_s = 1\,640$	0,1948	1,948
$L_s = (b_s + 2h_s) = 2\,040$	0,2423	2,423
$L_s = (2b_s + 2h_s) = 2\,440$	0,2898	2,898

* In starea de vacuumare a mantalei cilindrice de bază, respectiv în condiţiile presurizării sale exterioare.

3.Regimul scurgerii (scăpării) de sulfomasă

Volumul fundului bombat *elipsoidal* al incintei tehnologice a reactorului de sulfonare fiind [9] ;

$$V_f = \frac{1}{2}\left(\frac{4}{3}\frac{D_i}{2}\frac{D_i}{2}\frac{D_i}{4}\right)\pi = \frac{4\pi D_i^3}{96} = \frac{4\cdot\pi\cdot 1,8^3}{96} = 0,7634\ m^3,$$

iar volumul mantalei cilindrice parţial umplute cu sulfomasă avînd valoarea :

$$V_c = \frac{\pi D_i^2}{4} H_c = \frac{\pi D_i^2}{4}\left(H_u - \frac{D_i}{4}\right) = \frac{\pi\cdot 1.8^2}{4}\cdot\left(1,5 - \frac{1,8}{4}\right) = 2,6719 m^3,$$

unde $H_c = H_u - h_i = H_u - D_i/4 = 1,05$ m reprezintă înălţimea de umplere a zonei cilindrice a corpului reactorului ($h_i = D_i/4 = 0,25\ D_i = 450$ mm fiind înălţimea, la nivelul suprafeţei sale interioare, a părţii bombate a fundului elipsoidal), evident, volumul unei şarje normale de sulfomasă este :

$V_u = V_f + V_c = 3,4353\ m^3$,

iar volumul spaţiului neocupat (liber) al incintei tehnologice a reactorului dat este :

$V_l = V_l = V_0 - V_u = 5,0000 - 3,4353 = 1,5647\ m^3$.

Introducînd notaţiile : $V_2 = V_d$ - volumul spaţiului liber al incintei tehnologice a reactorului de sulfonare după destinderea datorită "scăpării" de sulfomasă, în m^3 ; $p_1 = 1$ bar (abs.) - presiunea (absolută) în spaţiul liber de volum $V_1 = V_l$; $p_2 = p_1 - p_s = (1 - p_s) = 0,87...0.14$ bar (abs.) - presiunea (de asemenea absolută) în spaţiul liber de volum $V_2 = V_d$,..., potrivit legii Boyle-Mariotte [10] rezultă :

$$V_d = V_l\frac{p_1}{p_2} = V_l\ \frac{1}{1-p_s} = \frac{1,5647}{1-p_s}\ ,\qquad [m^3]$$

Debitul "scăpării" de sulfomasă din reactorul de sulfonare fiind [10,11] :

$$Q = \xi A_O w_s = \frac{V_d - V_1}{\tau} = \frac{\Delta V}{\tau}\ ,\qquad [m^3/s]$$

unde : τ = circa 10 h = 36 000 s este durata maximă probabilă, considerată din momentul trecerii la operaţia tehnologică de răcire şi pînă în momentul producerii evenimentului, în decursul căreia, relaxîndu-se mecanic, robinetul de fund - emailat, cu membrană- a permis scurgerea gravitaţională a sulfomasei ; $w_s = \sqrt{2\ g\ H_u} = \sqrt{2.\ 9,81\cdot 1,5} = 5,425$ m/s - viteza maximă de scurgere a sulfomasei la nivelul polului fundului elipsoidal ; $A_O = \Delta V/\xi\tau\ w_s$ - aria secţiunii (convenţional, considerate ca fiind *circulară*) de scurgere a sulfomasei, în m^2, avînd diametrul echivalent $d_0 = 4\sqrt{4A_O/\pi}$, în m; $\xi = 0,80$ - coeficientul de scurgere ; $g = 9,81\ m/s^2$ - acceleraţia gravitaţiei,...rezultatele numerice ale analizei efectuate cu privire la regimul *depresurizării* (vacuumării) incintei tehnologice a reactorului de sulfonare sînt cele redate în tabelul 3.

4.Unele aspecte tehnologice privind securitatea tehnică în procesul industrial de sulfonare

Materiile prime, implicate în procesul tehnologic industrial, au avut condiţii de calitate conforme, faţă de prevederile standardelor STAS (*pentru acidul sulfuric oleum* : $SO_3 \rightarrow$ liber 20%, arsen $\rightarrow$ max. 0,001%,

Tabelul 3

ANALIZA NUMERICĂ A REGIMULUI DE DEPRESURIZARE (VACUUMARE) ACCIDENTALĂ A INCINTEI TEHNOLOGICE LA REACTORUL DE SULFONARE

p^*_s, în bar	0,13	0,34	0,475	0,49	0,86	Observaţii
p_1, în bar (abs)	← 1,00 →					Presiunea atmosferică
p_2, în bar (abs.)	0,87	0,66	0,525	0,51	0,14	Calculat
$V_1 = V_l$, în m^3	← 1,5647 →					Calculat
$V_2 = V_d$, în m^3	1,7985	2,3708	2,9804	3,0680	11,1764	Din legea BoyleMariotte
w_s în m/s	← 5,425 →					Calculat
w_s în m/h	← $1,953.10^4$ →					Idem
τ în s	← Circa 36 000 →					Admis
τ în h	← Circa 10 →					Idem
Q în m^3/s	$6,49.10^{-6}$	$22,39.10^{-6}$	$39,33.10^{-6}$	$41,76.10^{-6}$	$266,99.10^{-6}$	$Q = \Delta V/\tau$
Q în m3/h	0,02338	0,08061	0,14157	0,15033	0,96117	Idem
A_o în m^2	$1,496.10^{-6}$	$5,159.10^{-6}$	$9,061.10^{-6}$	$9,622.10^{-6}$	$61,519.10^{-6}$	$A_o = \Delta V/\xi\tau w_s$
A_o în mm^2	1,496	5,159	9,061	9,622	61,519	Idem
d_o în m	$1,380.10^{-3}$	$2,563.10^{-3}$	$3,397.10^{-3}$	$3,500.10^{-3}$	$8,850.10^{-3}$	Orificiu circular echivalent
d_o în mm	1,380	2,563	3,397	3,500	8,850	Idem
$\Delta V = V_d - V_l$, în m^3	0,2338	0,8061	1,4157	1,5033	9,6117	Calculat
$(\Delta V/V_u).100$, în %	6,81	23,47	41,21	43,76	279,79	Calculat
Menţiuni speciale	Inelul flanşei s-a putut ovaliza prin colaps cu n=2		Au cedat două suporturi laterale, opuse,aflate pe feţele superioare ale mantalei	Mantaua cilindrică a putut colapsa în stadiul de comportare plastică	Nu are semnificaţie, întrucît $\Delta V \gg V_u$, ceea ce nu a putut fi posibil	Prin deducţie

* Valorile p_s sînt cele corespunzătoare egalităţilor precizate anterior.

SO_2 → max. 0,15%, fier→ max. 0,20%, reziduu la calcinare → 0,20; *pentru PNT* : $p_c = 50^oC$, DNT→ lipsă, umiditate→ max 0,20%, hidrocarburi → lipsă, substanţe insolubile în toluen→ max. 0,07%, culoare→ gălbui- deschis, pînă la cenuşiu-deschis), în oleum nefiind prezente metale cu rol de catalizator al reacţiilor de oxidare. Potrivit, însă, literaturii de specialitate [12], nu este exclusă posibilitatea unor reacţii de oxidare, la temperatură, chiar cu ajutorul oxigenului din aer. Reacţiile respective sînt exoterme, decurg lent şi, prin urmare, determină acumulări energetice.Aşa cum a stabilit dl.conf. dr.chim. St. Neagoe, reacţiile posibile, la temperatură şi în prezenţa acidului sulfuric, sînt următoarele ($C_7H_7NSO_5$ → acidul PNTS; $C_7H_7NO_2$ → PNT) :

1) $C_7H_7NO_2 + H_2SO_4 = C_7H_7NSO_5 + H_2O$;
2) $C_7N_7NSO_5 + H_2O = C_7H_7NO_2 + H_2SO_4$; } Reacţii reversibile la temperatură ,

3) $C_7H_7NSO_5 + C_7H_7NO_2 = C_7H_6(NO_2)SO_2C_7H_6(NO_2) + H_2O$;

4) $2\ C_7H_7NO_2 + H_2SO_4 = C_7H_6(NO_2)SO_2C_7H_6(NO_2) + 2\ H_2O$;

5) $2\ C_7H_7NSO_5 + H_2SO_4 \xrightarrow{t = 110 \ldots 150^oC} 14\ C + N_2 + 3\ SO_2 + 8\ H_2O$;

6) $2\ H_2SO_4 + C = CO_2 + 2\ SO_2 + 2\ H_2O$;

7) $2\ C_7H_7NSO_5 + 29/2\ O_2 = 14\ CO_2 + N_2 + 2\ SO_2 + 7\ H_2O$ (oxidare totală);

8) $2\ C_7H_7NSO_5 + 1/2\ O_2 \xrightarrow[aer,\ H_2SO_4]{t \geq 110^oC} 14\ C + N_2 + 2\ SO_2 + 7\ H_2O$.

Aşadar, dacă : a) reactanţii nu sînt puri ; b) în amestec mai există cantităţi mici de PNT nereacţionat şi c) omogenizarea şi îndepărtarea căldurii, prin agitare, nu se realizează în mod corespunzător, atunci, în decursul sulfonării nitrotoluenului, sînt posibile reacţii secundare de formare a arilsulfonelor [13]. Bunăoară, apariţia în masa de reacţie a unor cantităţi mici de PNT este posibilă [14], datorită diluării agentului de sulfonare cu apa rezultată din reacţie (v. reacţiile 1 şi 2). Apoi, creşterea temperaturii la valori depăşind 93°C (peste 110°C, conform cu [14,15) favorizează reacţiile secundare de formare a sulfonelor (v. reacţiile 3 şi 4). Evident, toate aceste reacţii fiind *exoterme*, ele determină o sensibilă creştere de temperatură în masa de reacţie. La temperatură suficient de ridicată (de peste 150°C), trioxidul de sulf şi acidul sulfuric au acţiune oxidantă asupra multor substanţe organice [14], în continuare oxiderivaţii sulfonîndu-se mai uşor (reacţii de asemenea exoterme). Ca urmare, procesele de oxidare neîntrerupîndu-se, se poate ajunge [13,14] chiar la *carbonizarea totală* a substanţei organice (v. reacţiile 5....8). Or, dacă temperatura de operare (de lucru) depăşeşte 110°C [13,14], atunci sînt posibile reacţii de oxido-reducere intramoleculare cu viteză mare, generîndu-se *explozii*.

La un randament de 90% al reacţiei de sulfonare [13], s-a calculat că, pentru o încărcătură de 600 kg de PNT - cît corespunde elaborării unei şarje standard de acid PNTS -, rezultă 854,518 kg de PNTS. In condiţiile descompunerii a 5....75% din masa de reacţie, presiunea, care se poate dezvolta în incinta tehnologică a reactorului de sulfonare, este cea redată în tabelul 4.

Volumul spaţiului liber V'_1 de deasupra masei de reacţie, la un moment dat, putînd fi cuprins între $V_1 = V_l$ = 1,5647 m^3>1,5000 m^3 şi $V_2 = V_d$ = 3,0680m^3 ~ 3,0000m^3 (tab.3), rezultă că, în funcţie de cantitatea procentuală de sulfomasă descompusă (5%<6,81%...43,76%<50% - tab.3), presiunea din incinta tehnologică a reactorului de sulfonare a putut fi $p_{max} \in$ [11,12; 222,50] bar (abs.) (v.tab.4). Pentru starea care a implicat colapsul prin cvasiovalizare al inelului flanşei de manta (fig.5), căreia îi corespund condiţiile: 1,5000m^3< V_1' = 1,5647...2,3708m^3<2,5000m^3, respectiv 5%<6,81...23,47%,<25% sulfomasă descompusă, aceeaşi presiune a putut avea intensitatea $p_{max} \in$ [13,35; 111,25] bar (abs.) (v.tab.4). In

Tabelul 4

CALCULUL PRESIUNII DEZVOLTATE IN INCINTA TEHNOLOGICĂ A REACTORULUI DE SULFONARE DUPĂ DESCOMPUNEREA PARŢIALĂ A MASEI DE REACŢIE (t = 135°C)

Acidul PNTS descompus		Cantitatea de gaze rezultate, în k mol	Volumul spaţiului liber V_1, în m^3, deasupra masei de reacţie						Observaţii
			1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	
%	k mol		Presiunea pmax, în bar (abs.) din incinta tehnologică a reactorului						
5	0,196	0,984	33,58	22,25	16,69	13,35	11,12	8,34	Pentru o presiune manometrică *medie* p=50 bar corespunde o forţă baricâ ascensională statică F_p= $= (\pi D_1^2/4)p =$ =12,72 MN= = 1 297 tf
10	0,394	1,969	66,75	44,50	33,38	26,70	22,25	16,68	
15	0,590	2,950	100,13	66,75	50,06	40,05	33,37	25,03	
20	0,787	3,940	133,51	89,00	66,75	53,40	44,50	33,38	
25	0,985	4,920	166,87	111,25	83,45	66,75	55,62	41,70	
30	1,182	5,910	200,25	133,50	100,14	80,10	66,75	50,04	
40	1,576	7,880	267,00	178,00	133,52	106,80	89,00	66,72	
50	1,970	9,845	333,75	222,50	166,90	133,50	111,25	83,40	
60	2,364	11,814	400,50	267,00	200,28	160,20	133,50	100,08	
75	2,955	14,767	500,62	333,75	250,35	200,25	166,87	125,10	

Notă. Calculele s-au efectuat de către dl. conf. dr. chim. St. Neagoe, considerîndu-se reacţia chimică 8.

această ultimă alternativă, considerînd o presiune manometrică *medie* de aproximativ p = 60 bar = 6 MPa, se obţine următoarea forţă barică ascensională *statică*:

$$F_p = \frac{\pi D_i^2}{4} p = \frac{\pi \cdot 1800^2}{4} \cdot 6 = 15,268 \text{ MN} \rightarrow 1557 \text{ tf},$$

care, potrivit principiului reactiv, evident, a generat efectul catapultării capacului de reactor - eliberat din clemele de flanşare prin materializarea colapsului - înspre planşeul de la cota +12 000mm (fig.3a).
Masa capacului de reactor a fost m_c = 1.700 kg, iar distanţa parcursă de capacul respectiv pînă la impactul cu planşeul de la cota +12.000mm (*9* în fig.1 şi *8* în fig.3) a avut valoarea aproximativă h_c = 0,7 m. Inălţimea coloanei hidrostatice, corespunzătoare presiunii p = 60 bar, fiind H_c = 600 m H_2Oşi avîndu-se în vedere unele dintre fundamentele generale ale teoriei balisticii, rezultă (se neglijează rezistenţa aerului):

- *viteza* capacului de reactor în momentul catapultării sale:

$$v_c = \sqrt{2 g H_c} = \sqrt{2 \cdot 9,81 \cdot 600} = 108,5 \text{ m/s}$$

- *acceleraţia* capacului de reactor în momentul impactului cu planşeul de la cota +12000mm:

$$a_c = \frac{v_c^2}{2h_c} = \frac{108,5^2}{2 \cdot 0,7} = 8407,75 \text{ m}^2/\text{s}$$

- *forţa* cu care capacul de reactor a izbit în planşeul de la cota +12.000mm, respectiv *forţa de impact* —> forţa barică *dinamică*:

$$F_c = m_c a_c = 1700 \cdot 8408,75 = 14,295 \text{ MN} \rightarrow 1458 \text{ tf}.$$

Cum planşeul din beton, armat cu oţel PC şi avînd o grosime de 100mm, putea rezista la o sarcină locală egală cu cel mult 50...60tf, evident, el a fost pur şi simplu *străpuns* în zona de impact cu capacul catapultat al reactorului de sulfonare.
Intrucît:

- forţa barică ascensională *maximă*, pe care o puteau prelua (la rupere) cele n_c = 88 de cleme de flanşare a capacului de reactor, era (tab.1):

$F_{max} = n_c F_1 = 88 \cdot 160000 = 14,080 \text{ MN} < F_p = 15,268 \text{ MN}$;

- presiunea de *curgere* a mantalei cilindrice de bază a reactorului de sulfonare avea intensitatea [16]:

$$p_c = 2\tau_c \left(\frac{s}{D_m}\right) = 2 \cdot 177 \cdot \left(\frac{18}{1818}\right) 3,50 \text{ MPa} = 35,0 \text{ bar};$$

- presiunea de *distrugere* (prin plesnire longitudinală) a mantalei cilindrice de bază a reactorului de sulfonare avea de asemenea intensitatea [16] (se admite că $\sigma_c\,^{20^0}C / \sigma_r\,^{20^0}C = \sigma_c\,^{200^0}C / \sigma_r\,^{200^0}C$ = 225/343 = 0,66, deci $\sigma_r\,^{200^0}C = \sigma_c\,^{200^0}C$ /0,66 = 177/0,66 = 268 N/mm^2 şi δ_r = min.15% - lungirea specifică la rupere):

$$p_d = \frac{2\sigma_r}{1+\delta_r}\left(\frac{s}{D_m}\right) = \frac{2 \cdot 268}{1+0,15} \cdot \left(\frac{18}{1818}\right) = 4,615 \text{ MPa} = 46,15 \text{ bar};$$

mai rezultă că, în momentul generării presiunii manometrice interioare p = 60 bar, dacă clemele de flanşare a capacului ar fi fost active, atunci mai întîi mantaua cilindrică ar fi intrat în curgere (prezentînd efectul de

butoi [1], iar mai apoi ea ar fi cedat distructiv prin plesnire longitudinală. In alternativa cînd acest ultim efort nu ar fi fost materializat ca atare, evident, catapultarea capacului de reactor ar fi fost precedată de ruperea tuturor (teoretic) celor 88 de cleme de flanşare.

5.Analiza rezultatelor. Cauzele avariei. Concluzii şi recomandări practice

Avarierea reactorului de sulfonare a evoluat în *două etape*, succedate aproape insesizabil în timp, după cum urmează:

I) *etapa cedării prin colaps mecanic*, respectiv prin instabilitate mecanostatică a componentelor mantalei de bază, care a implicat cel puţin următoarele faze:

• slăbirea de la sine, prin relaxare mecanică, în timp (circa 10h), a robinetului de fund cu membrană de închidere şi facilitarea, în acest mod, a scurgerii —>"scăpării " de sulfomasă din reactorul de sulfonare în cel de diluare-cristalizare (fig.1); ca urmare a acestui fenomen imprevizibil şi necontrolabil, incinta tehnologică a reactorului de sulfonare, nefiind în comunicaţie directă cu atmosfera, s-a putut vacuuma lent şi treptat (tab.3);

• pentru o scurgere de sulfomasă - în decursul a circa 10 h- care a implicat o diminuare cu 6,81...23,47% a volumului şarjei curente de acid PNTS, presiunea din reactor a putut coborî de la nivelui celei atmosferice pînă la 0,87...0,66 bar (abs.) (tab.3);

• în acest ultim interval baric, respectiv în intervalul corespunzător de vacuumare, inelul flanşei mantalei cilindrice de bază s-a ovalizat ireversibil ($n = 2$) prin colaps transversal (fig.5, e şi f);

• nedesprinzîndu-se de manta, inelul colapsat al flanşei a implicat şi colapsul plastic (tot cu n = 2) al mantalei cilindrice de bază, care de asemenea s-a ovalizat (fig.5, a...d şi tab.3);

• ovalizarea prin colapsul inelului de flanşă a mantalei fiind instantanee, bruscă şi cataleptică, deci fiind tot de natura unui fenomen de colaps (imprevizibil, în general), a provocat - în urma "sugerii" peretelui cilindric- smulgerea la nivelul plăcilor de ataşare a două reazeme (suporturi) laterale, diametral opuse (fig.5, a şi c), evident, prin "tragere" radială antagonistă;

• totodată, ovalizarea de manta indusă a blocat rotirea ancorei de agitare, care se putea solda cu: a)"arderea" motorului de acţionare; b) ruperea arborelui agitatorului sau c) dislocarea ori distrugerea ancorei prin fragmentare; potrivit constatărilor de la locul avariei, ancora de agitare a fost cea care a cedat, dislocîndu-se de arbore; şi în celelalte două alternative, însă, efectul global tehnologic ar fi fost acelaşi, respectiv încetarea cvasiinstantanee a procesului de agitare;

• în urma ovalizării prin colaps a inelului de flanşă al mantalei, o mare parte (nu s-a putut şi nici nu se putea determina cîte) dintre clemele de flanşare ale capacului bombat au devenit inactive, facilitînd pătrunderea şuerată a aerului atmosferic în incinta tehnologică a reactorului de sulfonare; după toate aparenţele, această fază a primei etape s-a suprapus, practic, peste faza desprinderii de la arbore a ancorei de agitare:

II) *etapa cedării prin indisponibilitate de capacitate portantă* din punctul de vedere al rezistenţei mecanice globale, respectiv prin dezmembrarea structurală a reactorului de sulfonare (fig.3) şi aceasta ca urmare a evoluţiei explozive a şarjei de sulfomasă în absenţa agitării tehnologice, care a implicat cel puţin următoarele faze:

• încetarea cvasispontană a procesului de omogenizare prin agitare tehnologică, datorită efectelor implicate în desfăşurarea etapei I;

• creşterea treptată şi neuniformă, dar rapidă, a temperaturii în însăşi masa de reacţie, aceasta datorîndu-se mecanismului generator de acumulări energetice zonale, evident, ca urmare inevitabilă a încetării agitării tehnologice (v. aliniatul 4);

• concomitent cu derularea în faza precedentă, ca urmare a desetanşării reactorului de sulfonare prin colaps mecanic (etapa I), a devenit posibilă absorbirea de aer atmosferic în incinta tehnologică cu sulfomasă;

•separarea netă a componenţilor de amestec astfel: sulfomasa - în stratul superior al masei de reacţie, iar acidul sulfuric 70% - în partea inferioară a reactorului de sulfonare;

• în contextul guvernat de fazele precedente, temperatura în reactorul de sulfonare crescînd, continuu şi rapid , a ajuns la cea de explozie (peste 110...200°C [12 -15];

• survenirea intempestivă a manifestării de tip exploziv (fig.3), în care circumstanţe presiunea din reactorul de sulfonare a evoluat ultrarapid, pînă la niveluri de intensitate de-a dreptul incredibile, potrivit datelor tabelului 4.

Aşadar, cauzele, condiţiile şi împrejurările producerii evenimentului (cu accident colectiv de muncă), examinat în lucrarea prezentată, au *caracter strict tehnic*. Intr-o succesiune, care se impune în mod firesc, *cauzele* determinante şi/sau favorizante ale avariei propriu-zise sînt următoarele:

1) relaxarea de la sine, mecanică, în timp, a robinetului de închidere cu membrană (aflat la fundul reactorului de sulfonare), deşi, iniţial, acesta a fost închis în mod corespunzător; fenomenul respectiv este imprevizibil şi necontrolabil cu mijloacele curente de supraveghere tehnică;

2) vacuumarea spaţiului tehnologic al reactorului de sulfonare, în absenţa comunicării libere cu atmosfera înconjurătoare şi, într-un anumit stadiu, determinat, colapsul mecanic al inelului de flanşă al mantalei, respectiv colapsul plastic al mantalei cilindrice de bază; evident, fenomenele de mecanocolaps sînt bruşte (cu salt) şi cataleptice, neputînd fi blocate în vreun fel;

3) întreruperea intempestivă a procesului de omogenizare tehnologică prin agitare şi aceasta ca urmare inevitabilă a blocării prin mecanocolapsul mantalei de bază şi dislocării ancorei agitatoare;

4) creşterea bruscă, rapidă şi neuniformă a temperaturii în masa de reacţie;

5) declanşarea unor reacţii chimice secundare (de oxidare), care nu au mai putut fi controlate şi, deci, stăpînite;

6) manifestarea de tip exploziv în sulfomasă, asociată inevitabil cu amplificarea considerabilă, cvasiinstantanee, a presiunii interioare din incinta tehnologică a reactorului în discuţie.

Pentru preîntîmpinarea, evitarea sau combaterea unor alternative similare de avarie, se recomandă - printre altele - următoarele acţiuni tehnice:

a) evitarea vacuumării spaţiului tehnologic al reactoarelor de tipul celui de sulfonare), respectiv menţinerea regimului lor baric la cel atmosferic, eventual prin plantarea unei membrane sau a unui disc de siguranţă/securitate pe unul dintre racordurile disponibile ale capacului bombat;

b) verificarea stării de strîngere a robinetelor de închidere cu membrană, mai ales a celor aşa-numite de fund, cel puţin la fiecare trei ore şi, eventual, restrîngerea lor;

c) urmărirea continuă a funcţionării aparaturii care asigură înregistrarea obiectivă permanentă şi perenă a temperaturilor tehnologice; în acest mod se supraveghează indirect şi regimul baric al sistemului;

d) prevederea unor senzori sau traductori, cu semnalizare acustică şi optică distinctă, chiar în vecinătatea reactorului dat, care să alerteze inconfundabil stările potenţiale de avarie datorate depăşirilor de temperatură, solicitării în suprasarcină a acţionării agitatorului etc.;

e) reexaminarea posibilităţilor de alimentare a reactoarelor de sulfonare cu PNT în stare topită, răcirea urmînd a se efectua cu apă;

f) transferarea sulfomasei din reactorul de sulfonare în cel de diluare-cristalizare (fig.1), imediat cum se finalizează răcirea pînă la 60°C, evitîndu-se staţionarea mai mult sau mai puţin îndelungată şi deloc justificată în primul reactor.

Bibliografie

1. PAVEL, A., Elemente de inginerie mecanică (pentru petrochimie), Bucureşti, Ed. Didactică şi Pedagogică, 1981.
2. PAVEL, A., Elastostabilitatea recipientelor cilindrice, Bucureşti, Ed. Academiei, 1983 (premiul "Traian Vuia").
3. PAVEL, A., Stabilitatea recipientelor, Bucureşti, Ed. Academiei, 1985.
4. PAVEL, A., In: St. Cerc.Mec.Apl., **46**, nr.4 , 1987, p.394.
5. BIRGHER, I.A. ş.a., Rascet na procinost detalei maşin, Spravocinik. Moskva, Maşinostroenie, 1979, p.24.
6. MANEA, GH. ş.a., Organe de maşini. I, Bucureşti, Ed. Tehnică, 1956, p.304.
7. SATEL, E.A., (red.), Spravocinik maşinostroitelia, **6**, Moscova, Maşghiz, 1956, p.466.
8. PAVEL, A., Stabilitatea recipientelor, Bucureşti, Ed. Academiei, 1985.
9. *** Formular matematic şi tehnic, Bucureşti, Ed. Tehnică, 1950, p.439.
10. *** Manualul inginerului, **1**, Bucureşti, Ed.Tehnică, 1954, p.717.
11. *** Manualului inginerului, **2**, Bucureşti, Ed. Tehnică, 1955, p.42, 292.
12. *** Chemical Process Industries, New York, McGraw-Hill Book Co., 1967, p.820.
13. SANIELEVICI, H. şi URSEANU, F., Sinteze de intermediari aromatici. I, Bucureşti, Ed. Tehnică, 1983, p.39.
14. VOROJŢOV, N.N., Bazele sintezei produşilor intermediari şi a coloranţilor, Bucureşti, Ed. Tehnică, 1954, p.63.
15. KIRK-OTHMER, Encyclopedia of Chem.Technol. **19**, 1969, p.298.
16. PAVEL, A., Plesnirea longitudinală a tubulaturilor presurizate uniform la interior, In :Mine, Petrol şi Gaze, 1985, **36**, nr.9, p.469.

Intrat în redacţie : 30 VIII 1989

Biotehnologie

Complexare biotehnologică IV

Existenţa fenomenului complexării în cîmpul evoluţiei biosistemelor dă naştere la numeroase probleme. Cea mai acută apare a fi, desigur, aceea a rolului procesului compexării. Clarificarea acestui aspect presupune un angajament ferm şi diversificat ca direcţii din partea procesului fundamental al cercetării. Nu este însă posibil să fie stabilit rolul procesului complexării în evoluţia biosistemelor dacă chestiunea potenţialului complexogen va fi privită altfel decît ca o urmare firească a evoluţiei anumitor metabolisme. Aceasta deoarece atunci cînd apare necesitatea unui anumit proces de complexare, implicit se ridică şi problema existenţei fizice a agentului complexat, a cărui sinteză materializează un act dirijat de evoluţie a unui anumit metabolism. Dar acesta este numai unul dintre punctele de vedere mai consistente ale acestei discuţii. Se impune, de asemenea, examinarea evoluţiei anumitor metabolisme, a căror consecinţe se traduc prin apariţia secundară (neintenţională) a unor potenţiale complexogene. Evident că problema nu se va putea expedia cu rezoluţia sumară: dacă nu s-a urmărit complexarea, nici nu va avea loc.Faptul că nu va avea loc poate fi evident, aşa cum sunt multe constatări, dar interesant este felul în care va acţiona sistemul împotriva acestei probabilităţi. Se impune de asemenea atenţiei noastre întrebarea dacă există potenţiale complexogene preferenţiale, în raport cu anumiţi cationi şi dacă asemenea "preferinţe" exprimă o necesitate metabolică (de angajare a cationului în cauză), sau dacă este vorba de reflectarea biomimetică a faptului că acel cation reprezintă un element compoziţional arhaic al mediului în care s-au format biosistemele şi deci este un participant la edificarea arhetipului biosistemelor actuale. Cu alte cuvinte aşa cum se defineşte abundenţa unui element în scoarţa terestră prin clark-ul său,tot astfel este posibilă şi definirea abundenţei în biosferă nu a unui anumit element (căci nu ar fi foarte relevant), ci a numărului de compuşi complexogeni, care i se adresează. Procedînd astfel se va considera fenomenul relaţiei dintre mediul abiogen şi biosferă în esenţa lui şi cu considerarea în primul rînd a aspectelor funcţionale majore. În mod sistematic o asemenea cercetare presupune: a) o inventariere a tuturor compuşilor; b) o determinare şi o definire a potenţialelor complexogene ale fiecărui compus în raport cu elemente chimice; c) o amplasare a compuşilor în raport cu poziţia sistematică a taxonilor producători; d) o evaluare evolutivă a potenţialului complexogen. Asemenea cercetare este extrem de voluminoasă şi după cunoştinţele noastre, nu numai că nu s-a făcut, dar nici nu formează încă obiectul nici unei intenţii. Faţă de această situaţie, deci, problema se va discuta din stadiul la care se află ea acum, adică de semnalare, urmînd ca angajamentul unei asemenea cercetări să revină celor care dispun de cuvenitele mijloace. Explorarea acestui subiect se va desfăşura deci pornind de la mijloacele teoretice (cele mai simple) ale profesiei noastre-chimia. Există în studiul reactivilor organici un termen de chimie analitică relativ simplu, grupare analitică funcţională, care defineşte o structură chimică (parte a structurii generale a unei molecule), care este direct şi strict răspunzătoare de reactivitatea în raport cu un anumit cation (sau în general cu o altă moleculă).În termeni mai generali (preluaţi din studiul chimiei organice) se poate vorbi despre o grupare funcţională (complexogenă) şi un radical (acomplexogenic).Ca şi în alte situaţii rămîne şi aici deschisă problema relaţiei structurale biunivoce funcţiune-radical. Privind lucrurile în acest mod simplificator (alegerea oricărui criteriu este o simplificare) este posibil să se observe frecvenţa (desigur nu absolută) acelor structuri chimice din biosisteme care, prin posibilităţile de reacţie se adresează unui anumit element. Acest demers cognitiv, are un anumit caracter empiric, dar este pentru moment singura cale logică pe care o întrevedem şi nici nu va fi posibilă alta pînă nu vom avea o cunoaştere perfectă a tuturor metabolismelor. Dar cînd o vom avea? Deci, procedînd la o analiză a structurii unui mare număr de compuşi organici vegetali (includ în acest termen şi microorganismele), printre alte constatări (care pentru moment nu îşi au locul aici) am reţinut abundenţa foarte mare a unor structuri cu mare potenţial complexogen în raport cu unul dintre cele mai caracteristice elemente, nu numai scoarţei pămîntului, dar chiar şi pămîntului însuşi, în totalitatea sa (miezul său de feronichel). Cu alte cuvinte perechea pe care o avem în vedere este fierul şi structurile salicilice. Acestea sunt atît de numeroase încît prezentarea lor nu are şanse de a fi percepută corect decît printr-o anumită clasificare şi care desigur are multe în comun cu fiziologia şi biochimia respectivilor compuşi. Această manieră de prezentare constituie totodată şi un mod original de clasificare, pe care ne-o permitem cu speranţa de a facilita unele clasificări. O primă categorie de compuşi salicilici este aceea a compuşilor în care una sau ambele grupări funcţionale determinante de caracter analitic (-OH şi -COOH) se găsesc blocate printr-un proces substitutiv (atomul de H fenolic sau carboxilic este înlocuit cu un radical oarecare). Aceasta în termenii chimiei analitice s-ar caracteriza drept un proces de mascare. Acest tip de compuşi îi numim kriptosalicilici Din foarte numeroşii compuşi kriptosalicilici în figura 1 au fost prezentate două categorii.

Prima grupă este formată din compuşii: (I), monotropitozid (găsit în *Monotropa hypopithys, Betul lenta, Ostryopsis davidiana, Gaulteria procumbens* ş *cumingiana*); (II), primulaverină (găsită în rădăcini de *Primula officinalis* şi *kewensis*); (III), primaverină (găsită în rădăcini de *Primula officinalis* şi *acaulis*); (IV), trichocarpină (găsită în *Populus candicans* şi *trichocarpa*); (V), violutozid (găsit în *Viola cornuta* şi

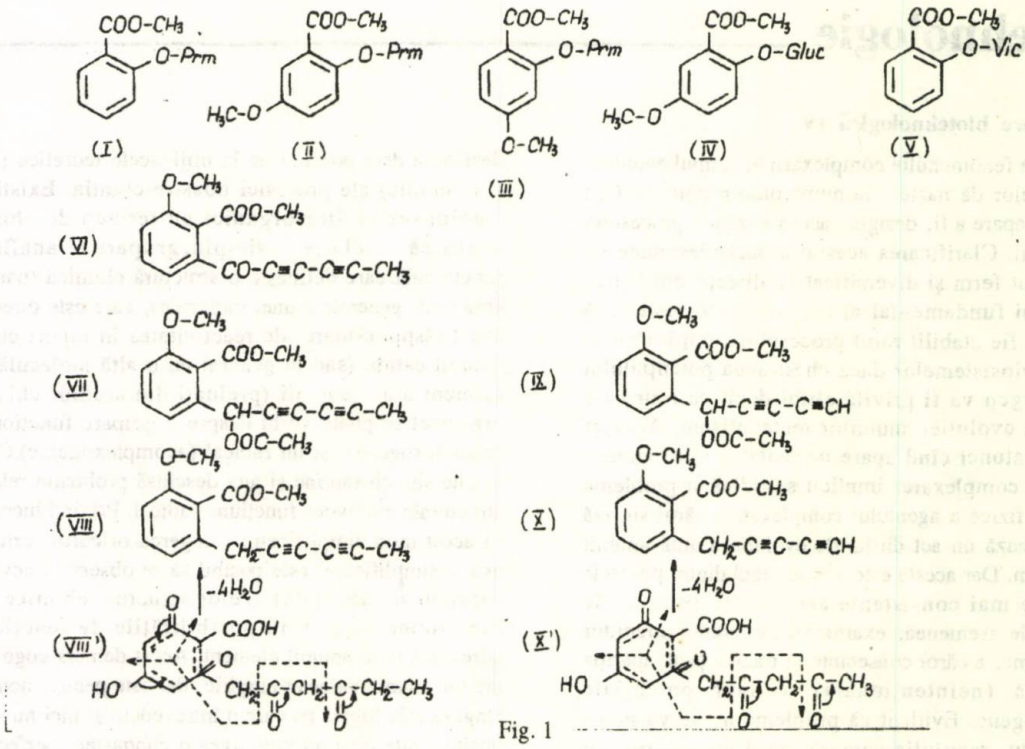


Fig. 1

graciiis). Caracteristica acestei grupe o formează blocarea diferenţiată a celor două funcţiuni: Funcţiunea carboxil este mascată (ca să folosim termenul chimiei analitice) de către gruparea metil printr-un proces de esterificare. Asupra rolului metilării în procesele biochimice şi în general în fiziologie am expus în suficiente împrejurări consideraţiunile care se impun. Mai este de reamintit că procesul acesta al metilării esterificante conduce la o structură care este relativ insensibilă la condiţiunile de pH. În sensul că pH-ul nu poate fi un limitativ al saponificării, deoarece acesta poate decurge la fel de bine atît în mediu acid cît şi bazic şi încă şi mai bine în condiţiuni enzimatice. Funcţiunea fenolică OH a structurii salicilice are însă parte de un tip cu totul deosebit de mascare. Este vorba de glicolizare (toţi compuşii sunt β - glicozizi). Procesul devine astfel categoric plasat sub semnul unui control enzimatic, dar în acelaşi timp atrage după sine o situaţie (de asemenea controlată enzimatic) cu o semnificaţie deosebit de limpede: prin procesul glicolizării compusul în totalitate, îşi amplifică foarte mult solubilitatea. Acest fapt constituie pasul decisiv al unui fenomen activ de translocaţie. Ori deplasarea (dirijată) a unui compus nu poate avea loc în condiţiunile în care acesta nu ar avea un statut metabolic foarte caracteristic. Aceste consideraţiuni generale sunt valabile pentru compuşii (I) şi (V), care sunt în sensul cel mai strict derivaţi kriptosalicilici: deblocarea celor două funcţiuni reface acidul salicilic.Pentru compuşii (II), (III) şi (IV), care sunt derivaţi 5, 4 şi 5 metoxilaţi ai acidului salicilic se observă că are loc, de asemenea, un proces de blocare a unor grupe - OH fenolice. Acest blocaj este foarte ferm, el realizîndu-se printr-un proces de metoxilare. În aceste condiţiuni se impune cu atît mai mult concluzia că această metilare esterificantă este un proces restrictiv, interdictiv. Ceea ce se interzice atît de categoric, mai ales în cazul compuşilor (II) şi (IV), este formarea unei structuri chinogene. Căci demetilarea ar elibera structura hidrochinonică a celor doi compuşi (oricum deglicozilarea decurge mult mai uşor şi nu ea este maximum de restricţie în calea formării structurii hidrochinonice). Este evident că hidrochinina ar deveni cu multă uşurinţă p-benzochinonă şi în acest fel configuraţia salicilică ar fi anulată. Metilarea este deci o măsură indirectă de protecţie a structurii salicilice şi totodată o dovadă a faptului că derivaţii în cauză trec printr-o situaţie în care caracterul lor reducător este foarte probabil a se manifesta (i.e. trec printr-un mediu oxidant). Dar protejarea unei structuri deja mascate nu face altceva decît să sugereze că acea mascare (blocare) este numai temporară şi că la un anumit moment compuşii vor reveni la adevărata lor natură salicilică. Un asemenea proces de revenire s-ar putea produce chiar cu participarea fierului care ar desface legăturile blocate sau chiar numai ar consuma prin complexare derivaţii salicilici pe măsura formării lor, deplasînd astfel în mod continuu echilibrul procesului hidrolitic spre structurile salicilice adevărate. Există însă şi unele structuri kriptosalicilice în care se manifestă o anumită simetrie sub aspectul agentului de mascare folosit i.e. se foloseşte acelaşi agent de blocare a ambelor funcţiuni. Este vorba de alchilarea funcţiunii -OH fenolice (deci de eterificare)cu unul şi acelaşi radical, radicalul $-CH_3$. Inutil să se mai sublinieze importanţa faptului. Poate singurul lucru care ar merita reţinut este acela că fiind vorba de $-CH_3$ s-ar putea pune problema că la ambele

procese participă un intermediar comun, cu funcţiune de cosubstrat donor de fragment C_1 şi care este deci utilizat în cele două situaţii conform mecanismului adecvat. Este vorba de compuşii: (VI), frutescinonă; (VII), acetat de frutescinol; (VIII), frutescină, (IX) acetat de demetil-frutescinol şi (X), dimetil-frutescină (toţi găsiţi în Chrysantemum frutescens). Deosebit de important este în această situaţie faptul că formarea structurilor salicilice este o caracteristică metabolică a familiei Composeae-lor din care fac parte numeroasele specii de Chrysantemum.În acest sens este arhicunoscut salicilatul de metil cunoscut de mult ca esenţă de Wintergrun. Dar nu mai puţin caracteristică acestei familii este şi formarea unor hidrocarburi extrem de nesaturate. Floarea soarelui (H.annuum) sintetizează, de exemplu, o asemenea substanţă care este o pentainenă, adică un compus n-alifatic format dintr-o grupare CH_3, căreia îi urmează 5 legături triple succesive, iar acestora le urmează un radical vinil. (Credem şi susţinem că de fapt radicalul vinil provine din decarboxilarea unui radical acril).

CH_3-(C=C)$_5$-CH=CH-COOH —>

CH_3-(C=C)$_5$-CH=CH_2+CO_2

Faţă de cele arătate putem afirma că ne aflăm în faţa unei adevărate fosile biochimice, care materializează cele două tendinţe metabolice ale speciei: sinteza salicilică şi sinteza n-alchilică. Acest fenomen interesant şi asupra căruia vom mai reveni, îşi găseşte explicaţia în faptul că ambele structuri provin dintr-un metabolism unic, acela al formării acizilor graşi prin condensarea repetată a CH_3-CO-S-CoA. Cel puţin pentru catena laterală compuşii (VI), (VII) şi (VIII) realizează o succesiune de tip Lynen, foarte elocventă şi pentru care formula (VIII') constituie o sugestie de cale metabolică biosintetică. Adică o succesiune a funcţiunilor de tip Ar-CO-R → Ar-CH(OH)-R →Ar-CH_2-R.

Iar compuşii (IX) şi (X) constituie o serie analoagă Ar-CH(OH)-R → Ar-CH_2-R.

Asupra existenţei legăturilor triple este foarte puţin de spus deoarece următoarea secvenţă de reacţie este destul de lămuritoare.

-CH_2-CO- → -CH=C → -C=C- + H_2O

(α) ← (β)HO (γ)

De altfel în natură se cunosc suficienţi compuşi atît de tip (α), cît şi de tip (β), (chiar şi derivaţi metilaţi ai celor de tip β). Schema (X') → (X) constituie un succint exemplu al posibilei biogeneze a acestui tip de compuşi. Problema care se pune, este nu deshidratarea în sine şi nici reducerea unei grupe C=O la CH-OH, ci problema informaţională a secvenţializării şi dirijării selective a acestor procese şi mai presus de aceasta rămîne deschisă problema finalităţii acestui efort informaţional de programare. Adică raţiunea fiziologică de a exista a compusului alchil-salicilic în care potenţialul complexogen a fost pentru o perioadă eliminat (şi încă pe calea "istorică" a metilării). Este de asemenea interesant să se considere situaţia eliberării structurii salicilice. Care ar fi interacţiunea complecşilor fierului cu zonele structurale alchinice? Pare foarte probabil că cele două metilări să fi survenit înaintea proceselor succesive de reducere a grupei CO de la joncţiunea nucleului cu catena, deoarece în caz contrar carboxilul salicilic ar fi esterificat oxidrilul alcoolic acetilat. Dacă în cazul structurilor kriptosalicilice se poate admite ideea eliminării (chiar şi temporare) a potenţialului complexogen de către biosistem, formarea structurii salicilice de bază este o etapă obligatorie şi anularea complexogenităţii sale apare ca unica alternativă posibilă, deoarece probabil că eliminarea totală a structurii salicilice contravine unor căi metabolice deja fundamentale pentru respectivele biosisteme. Există însă şi situaţii, extrem de numeroase (ceea ce concordă cu cele afirmate mai sus), în care felurite biosisteme (prin poziţia lor taxonomică) sintetizează structuri salicilice nude (adică în care cele două funcţiuni caracteristice nu sunt supuse nici unui proces de camuflaj prin combinare cu vreo altă moleculă). În figura 2 vor fi prezentate pentru început cîteva dintre aceste tipuri de structuri salicilice mai interesante, urmînd ca ulterior să se continuie cu unele grupe speciale.

Compusul de bază al seriei, acidul salicilic (XI), este deja un compus ubicuitar. El este prezent în foarte multe uleiuri esterice, în care probabil este "admis" datorită hidrofiliei sale moderate, pe care o datorează fenomenului binecunoscut al chelatizării intramoleculare. În cazul compuşilor salicilici (aşa cum se va vedea şi ulterior), spre deosebire de alte serii, există şi compusul de bază al seriei, precum şi derivaţii săi. Există de asemenea în categoria compuşilor salicilici şi unii cum ar fi acidul gentisic (XII), pentru care starea structurală salicilică poate fi foarte uşor abolită printr-un simplu proces oxidativ, care conduce la formarea unei structuri chinonice.

De asemenea este important faptul că acidul gentisic este un metabolit foarte frecvent la nivelurile de evoluţie vegetală inferioară, fiind găsit în numeroase cazuri în mediile de cultură de *Penicillium sp.* Semificaţia acestui fapt nu este nici ea surprinzătoare, dacă se va considera biogeneza compuşilor salicilici ca derivată din metabolismul arhaic al acizilor graşi (mai precis al policetoacizilor). Compuşii (XIII), (prezent în *Gloriosa superba* şi *Colchicum automnale* şi speciosum), (XIV) (prezent în muguri de *Polyporus balsamifera*) şi (XV) (prezent în *Vinca minor*) se caracterizează printr-un ridicat potenţial complexogen rezultat din vecinătatea a trei funcţiuni adecvate, care pot genera în toate situaţiile închiderea a două cicluri chelatice vecine. Această chelatizare intramoleculară poate ceda cu multă uşurinţă în faţa uneia cu partener cationic. Compuşii (XIV) şi (XV) prezintă particularitatea de a putea forma complecşi caracteristici şi cu alte elemente complexe formatoare, cum ar fi de exemplu $B(OH)_3$ (pentru a ne referi şi la un partener de complexare anionic).Compusul (XIV), ca şi (XV) de altfel, poate, în condiţiuni oxidante, să formeze structuri chinonice cu o consecinţă structurală antisalicilică. Formarea respectivelor o-chinone aboleşte structura salicilică. În ceea ce priveşte compusul (XV)

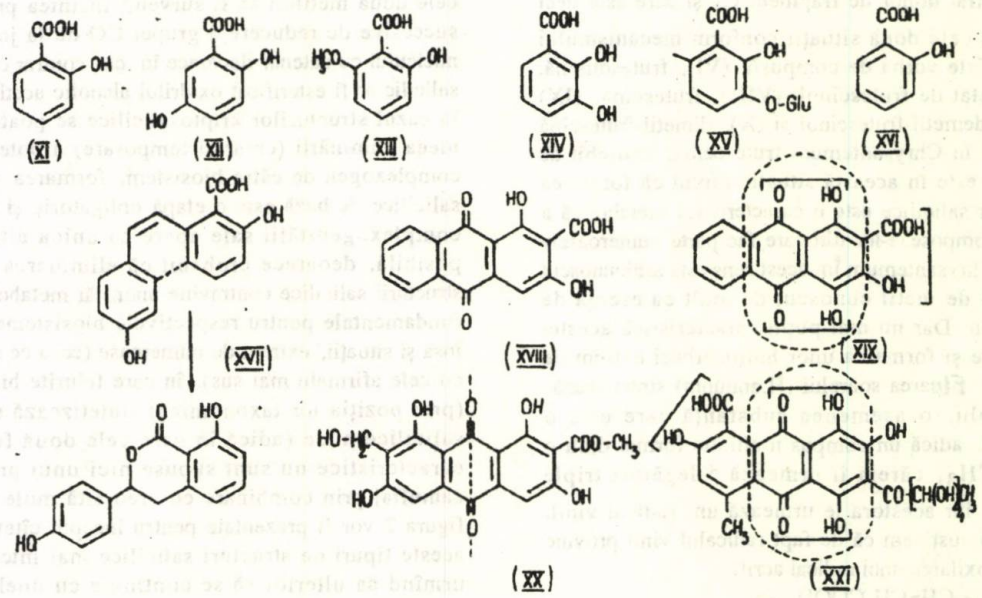


Fig. 2

este vizibil faptul că el reprezintă obiectul unui fenomen de transport, deoarece solubilitatea sa este amplificată prin glicozilare. În sprijinul acestei afirmaţii vine şi faptul că acest compus este găsit în *Vinca minor*, care este un taxon superior, prevăzut cu un sistem circulator.

În raport cu acest proces este necesar să se observe că glicozilarea se produce la oxidrilul fenolic cel mai îndepărtat de gruparea -COOH astfel încît, configuraţia salicilică să nu fie afectată. În aceste condiţiuni compusul, solubil poate fi, prin complexare cu Fe, el însuşi, un foarte util translocator al fierului. De asemenea dintre compuşii salicilici nuzi mai fac parte şi acidul CH_3-salicilic (XVI) foarte frecvent în mediile de cultură de Penicillium sp. şi acidul hidrangeaic (XVII), (găsit în florile de *Hydrangea opuloides*). Asupra acidului metilic salicilic se poate face observaţia că grupările sale-CH_3 şi -COOH sunt cele două extremităţi ale compusului CH_3-(CO-CH_2)-COOH format "în mod Lynen" şi care apoi tot în acel mod s-a redus selectiv pînă la CH_3-CO-CH=CH-CH_2-CO-CH_2-COOH urmînd condensarea primei grupe CO(după CH_3) cu ultima grupă CH_2 (înainte de COOH) şi enololizarea grupei CO din ciclul hexadienic. În afara potenţialului lor complexogen, derivaţii salicilici ar putea avea şi o funcţie antibiotică (i.e. antibacteriană în cazul mucegaiurilor; de fapt utilizarea acidului salicilic drept conservant constituie o aplicaţie a acestei proprietăţi a compuşilor salicilici). În privinţa acidului hidrangeaic (şi există de fapt foarte mulţi asemenea derivaţi salicilici de tip stilbenic) sunt posibile două observaţii structurale: 1. Dacă cele două nuclee benzenice vor adopta faţă de legătura dublă de poziţie cis (evident astfel încît configuraţia salicilică să nu ajungă în vecinătatea celuilalt nucleu benzenic) atunci între ele va fi posibil un proces dehidrogenant (figurat prin linia punctată din figură), care ar conduce la formarea unui derivat fenantrenic. Poate în acest fel se formează şi acidul aristolohic.

2. Dacă acidul hidrangeaic adoptă o configuraţie trans (fapt care este cu mult mai probabil nu este exclusă o anumită interacţiune a grupei -COOH cu legătura dublă. Această interacţie poate fi mai uşoară (sub forma unei L_H) sau mai pronunţată (sub forma unei esterificări). Această a doua posibilitate fiind o esterificare ciclizantă ar conduce la formarea unui compus destul de interesant (XVIII) şi care de asemenea ar manifesta un anumit potenţial complexogen. Prin cele două disponibilităţi structurale de reacţie, compusul prezentat face de fapt trecerea spre compuşii salicilici de tip polinuclear (cu nuclee condensate). Pînă în momentul de faţă compuşii cu structură salicilică (adică o-hidroxi-carboxilică) nu sunt cunoscuţi printre derivaţii naturali ai naftalinei (sau în nici un caz nu sunt nici fercvenţi şi nici importanţă metabolică nu prezintă chiar dacă ar fi existînd) Există în schimb un număr suficient de asemenea derivaţi antracenici, fără excepţie derivaţi 9-10, antrachinonici, dintre care vor fi prezentaţi trei mai caracteristici. Este vorba despre compuşii (XVIII), munjistină (izolată din rădăcinile de *Rubia munjista* şi *sikkimensis*); (XIX), pseudopurpurina (izolată din rădăcinile de *Rubia tinctorium* şi *cordifolia*) şi (XX), adică acidul rodocladonic (izolat din *Solorina crocea*). Compuşii (XVIII) şi (XIX) fiind sintetizaţi de taxoni foarte îndeaproape înrudiţi, prezintă la rîndul lor asemănări structurale deosebit de pronunţate, ceea ce pledează odată în plus pentru interpretarea unor fenomene legate de evoluţia sistemelor, prin prisma principiilor generale ale taxonomiei biochimice. Unul dintre aceste principii, ilustrat de situaţia de mai sus, este principiul paralelismului metabolic, conform căruia taxoni înrudiţi generează metaboliţi asemănători (cu atît mai apropiaţi structural cu cît mai apropiaţi taxonomic

sunt agenţii generatori). Revenind la chestiunea concretă a similitudinii, ambii compuşi au structură 9,10 antrachinonică, ambii compuşi au un inel benzenic nesubstituit (acelaşi), ambii compuşi au funcţiunea salicilică pe acelaşi inel lateral al sistemului antracenic, la ambii compuşi există un anumit "hipersalicilism" (adică au gruparea -COOH flancată de grupe OH). Totuşi în ambele situaţii gruparea OH salicilică propriu-zisă nu poate fi considerată decît cea din poziţia β, deoarece aceea din poziţia α trebuie să-şi mai "distribuie atenţia" şi spre grupa CO chinonică (compusul fiind şi o chinhidronă intramoleculară). În fapt unica diferenţă se reduce la prezenţa unui OH suplimentar la compusul (XIX) în comparaţie cu compusul (XVIII). Dar apariţia acestui OH este foarte bogată în consecinţe. În acest fel compusul devine un derivat de tip naftazarinic (conturul oval punctat din figură) şi totodată potenţialul complexogen creşte la maximum pentru cele două inele, apărînd cel puţin trei zone structurale complexogene (cele 3 paranteze drepte din figura 2). Structura naftazarinică datorită amplasamentului ei excentric în sistemul antracenic (ceea ce o face o benz-naftazarină), precum şi substituţiei sale salicilice (tot un element asimetrizant), devine o structură cu individualizare fermă a părţii chinonice (Q) în raport cu cea hidrochinonică (HQ). În acest fel spre deosebire de naftazarina nesubstituită la care cele două componente: nucleul Q şi nucleul HQ nu se pot individualiza, în structura naftazarinică a pseudo-purpurinei cele două inele (Q şi HQ) au o individualizare evidentă. În sensul celor două discutate mai sus apare ca foarte diferită structura acidului rodocladonic (XX) la care, în concordanţă cu poziţia taxonomică a biosistemului de origine, apare un potenţial informaţional cu o valoare mai redusă. În timp ce *Rubiaceaele* îşi pot permite abateri sensibile de la simetrie, acidul rodocladonic are un plan de simetrie pe linia celor două grupe CO, (figurat printr-o linie punctată în desen) în raport cu care numai grupele hidroximetil (-CH_2-OH) şi carboximetil (-COO-CH_3) constituie elemente asimetrizante, acestea fiind totodată şi elemente antisalicilice: gruparea -COO-CH_3 prin esterificare, iar gruparea CH_2-OH prin nivelul inferior de reducere. În privinţa grupei CH_3 aceasta este un metil interdictiv cu semnificaţie dublă. O primă semnificaţie este antisalicilică, prin această esterificare se formează o structură kriptosalicilică aşa cum s-a mai întîlnit şi la derivaţii kriptosalicilici glicozilaţi (seria I-V). A doua semnificaţie interdictivă este antiesterică, sau mai exact antiautoesterică, deoarece metilarea anulează capacitatea acilantă a grupei COOH, care s-ar putea exercita asupra singurei grupări alcoolice a moleculei (gruparea CH_2-OH) conducînd la un compus poliesteric. În fine, acidul rodocladonic, prin structura sa, pare a fi foarte aproape de modelul biosintezei prin intermediul policetoacidului.

Dar structura cea mai deosebită, ca urmare tocmai a unor disponibilităţi metabolice superioare, adică a existenţei unui potenţial bioinformaţional foarte ridicat, o manifestă acidul carminic (XXI), izolat din femela păduchelui ţestos (*Coccus cacti*), care trăieşte ca parazit vegetal pe unele specii de opunţia (cactus). Structura salicilică este plasată în primul nucleu, dar amplasamentul este foarte particular, gruparea COOH fiind în poziţia α, iar gruparea OH vecină în poziţia β. Cel de al-III-lea nucleu, cel "salicilic" pînă acum, are în locul grupei -COOH, o grupă OH, iar în locul grupei-OH salicilice un radical de metil-monozaharid. Care este funcţiunea fiziologică a acestui compus, este greu de spus. Acumularea (sau sinteza) sa preferenţială în corpul femelei (deci un act tipic de "dimorfism" sexual) sugerează un anumit rol hormonal. Faptul nu este lipsit de precedent, echinocromul fiind şi el un compus asemănător.

Interesantă este prezenţa atît de particulară a grupei salicil ca şi "glicozilarea" atît de originală, dar nu absolut neobişnuită. Asupra zonei structurale naftazarinice (încadrată în desen în conturul oval punctat) sunt valabile consideraţiunile făcute în cazul pseudo-purpurinei, cu excepţia celor referitoare la zona complexogenă salicilică (aflată nu în nucleul din dreapta ci în cel din stînga, şi nu în poziţia β-β ci α-β). Cel mai interesant compus salicilic, prezentat în acest articol, rămîne însă acidul pulviloric (XXII)[1], (sintetizat de *Penicillium pulvillorum*) a cărui structură şi probabilă biogeneză se găsesc în figura 3.

Acidul pulviloric conţine trei zone structurale, încadrate în contururi punctate în formula (XXII-A). Prima zonă, zona salicilică, marcată 1 este în cazul de faţă particulară prin aceea că între cele două funcţiuni este plasată chiar în formulele (XXII-B) şi (XXII-C) o legătură dublă. Această fixare, alături de imposibilitatea ieşirii dintr-un "salicilism" structural în cele 2 situaţii constituie un aspect particular şi interesant, care are probabil consecinţe determinate asupra potenţialului complexogen. Cea de a treia zonă structurală marcată cu 3 este o zonă pe care o numim kriptosalicilică, deoarece conţine o funcţiune OH în poziţie o în raport cu o structură care este semiacetalică şi izobenzaldehidică. De fapt de la acest nivel are loc trecerea la cea mai interesantă zonă structurală a compusului. Este zona pe care o numim "p-chinometanică" şi este marcată prin cifra 2. Este foarte necesar în acest moment să se facă o precisă definire a cadrului problemei discutate, dată fiind excepţionala importanţa a faptului chimic în prezenţa căruia ne aflăm. Din date clasice de literatură [2] se cunoaşte faptul că o-chinometanul este stabil numai la -50^{0}C, în timp ce p-chinometanul nu a putut fi sintetizat din cauza marii sale reactivităţi. In sensul stabilităţii relativ mai mari a o-chinometanului faţă de p-chinometan considerăm şi existenţa izomeriei aldehidei salicilice, prezentată în formula (XXIII), în mediu alcalin menţionată de aceeaşi sursă [3], dar nepusă în legătură în nici un fel cu structura sa o-chinometanică. Tot pe linia acestei omisiuni se plasează şi ignorarea izomerului (i-e-p-hidroxi-benzaldehidă).Personal credem în fenomenul izomeriei chinometanice şi a derivatului p, prezentată în formula (XXIV), (deşi poate că fenomenul este mai

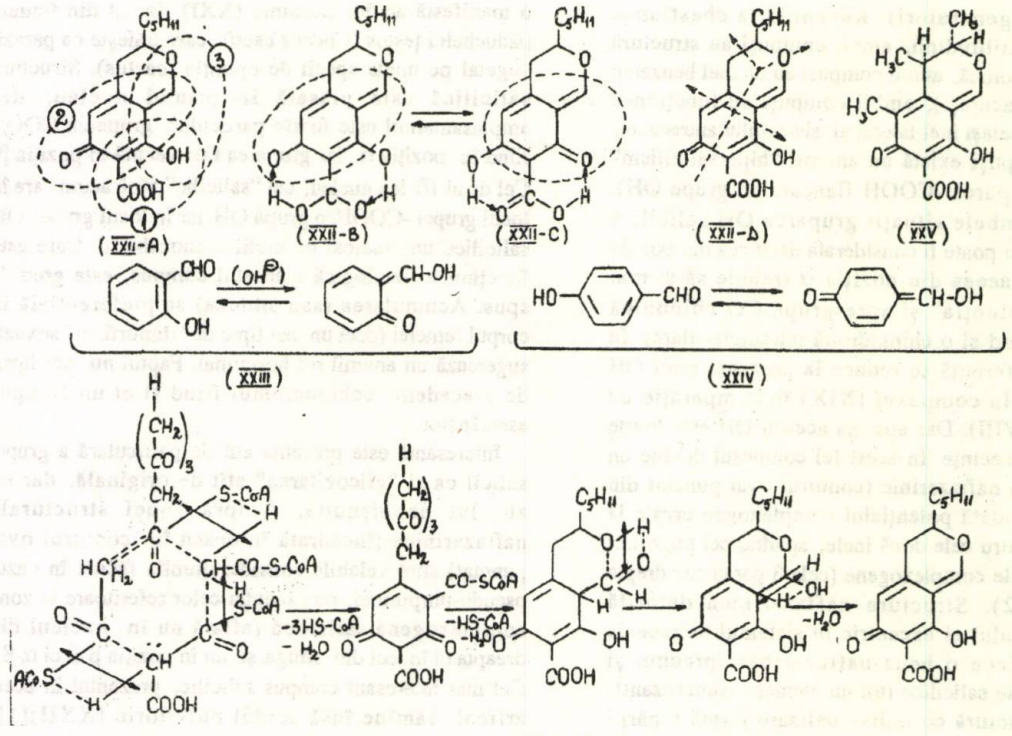


Fig. 3

limitat şi poate mai greu de pus în evidenţă). In ceea ce priveşte situaţia concretă discutată se observă că de fapt compusul(ac. pulviloric)este un derivat p-chinometanic mai precis un derivat al p-hidroxi-benzaldehidei în forma sa p-chinometanică, stabilizată prin eterificarea intramoleculară (semiacetalizare) a hidroxilului rezultat în urma izomerizării. Apreciem faptul ca excepţional deoarece este, după cunoştinţa noastră, o situaţie unică. Un compus aşa instabil este sintetizat de un biosistem. care nu sintetizează compusul orto. Este un act clar de alegere şi totodată o dovadă indirectă a posibilităţii p-OH-benzaldehidei de a adopta o structură p-chinometanică. Ceva mai mult alegerea ni se pare încă şi mai limpede în condiţiile în care chelatizarea intramoleculară, prezentată în formulele (XXII-B) şi (XXII-C), ar fi făcut posibilă izomerizarea cu stabilirea structurii "mai stabile" o-chinometanice.

Această izomerizare ar fi beneficiat de concursul carboxilului salicilic simetric plasat în raport cu cele două funcţiuni (care fac din compus o semichinhidronă intramoleculară). Această izomerizare nu se întîmplă, deci ... alegerea a fost făcută. Pe ce considerente? Iată o chestiune de bioinformatică asupra căreia trebuie să mai reflectăm. O reflecţie în care va trebui să ţinem seama că faptul este excepţional, dar nu izolat. Se poate vorbi despre o temă cu variaţii, aşa cum reiese din structura antibioticului citrinina (XXV), sintetizat de Penicillium citrinum, care face o trimitere la finalitatea fiziologică a existenţei acestui tip de compuşi aflaţi după cum am subliniat deja în zona unor foarte mari reactivităţi. Eficienţa metabolică (antibiotică) fiind strict condiţionată de existenţa heterociclului, interpretăm acest fapt ca o dovadă puternică în sprijinul afirmaţiei noastre că eficienţa metabolică este rezultatul reactivităţii p-chinometanice superioare. In fine pentru a încheia prezentarea acestui caz atît de interesant, în formula (XXII-D) am încercat o distribuire a elementelor structurale ale compusului după originea lor. Credem că ne găsim în faţa unei sinteze de tip policetoacidic a cărei origine este în metabolismul acizilor graşi (i.e. spira Lynen, sensul sintetizant). In acest sens în figura 3 este prezentat un model al acestei căi de sinteză a acidului pulviloric. In principiu procesul decurge printr-o etapă de condensare, urmată de o etapă de reducere, apoi are loc enolizarea grupei CHO şi în final se produce deshidratarea ciclizată. Chiar dacă există unele amănunte care distonează cu unele concepţii generale avem convingerea că aceasta este calea adevărată a sintezei în biosistem. Din punctul de vedere al biotehnologiei însă nu există decît o singură încheiere: ceea ce în chimia organică pare imposibil, în biochimie este realitate. Dar este o realitate de neconceput fără chimie (în speţă organică)

Bibliografie

1. BODEA, C., Tratat de biochimie vegetală, **II**, Ed. Academiei R.S.R., 1965, p.1238.
2. NENIŢESCU, C.D., Chimie Organică, **II**, Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, Ed.a-VI-a., 1968, p.492.
3. NENIŢESCU, C.D., Chimie Organică, **II**, Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, Ed. a- VI-a, 1968, p.547.

M. ZAMFIR

Marketing-Management

ROLUL MANAGEMENTULUI IN CONDIŢIILE ECONOMIEI DE PIAŢĂ

Principalele elemente componente şi caracteristici ale economiei de piaţă

Definirea principalelor noţiuni şi aspecte generale

Economia este ansamblul relaţiilor social-umane, care se stabilesc şi se intercondiţionează între necesităţile, resurselor, procesele, structurile, cadrul regulator şi rezultatele activităţilor umane.

Economia reprezintă domeniul vieţii sociale în care se desfăşoară producţia, repartiţia, schimbul şi consumul bunurilor materiale şi serviciilor. In sens global, economia reprezintă ansamblul activităţilor umane avînd ca scop producerea şi comercializarea de produse, servicii şi informaţii cerute de piaţă, determinate de piaţă şi delimitate într-un spaţiu geografic. In sens restrîns, economia reprezintă numărul total de ore de lucru efectuate de populaţia activă a unei ţări, într-o perioadă dată de timp.

Piaţa este ansamblul sau suma tranzacţiilor care se stabilesc între agenţii economici în procesul de vînzare-cumpărare a mărfurilor.

Agentul economic este centrul de decizie, responsabilitate şi acţiune autonomă în economie.

Piaţa este guvernată de două legi fundamentale:legea valorii şi legea cererii şi ofertei.

In ultimul timp analiştii economiei de piaţă susţin că în condiţiile complexe actuale economia de piaţă este guvernată de o nouă lege: legea concordanţei dintre scopuri şi mijloace.

Modalităţi de abordare a economiei de piaţă

Activitatea economică a unei ţări în general poate fi analizată prin două abordări diferite:

- globală, constînd în a cerceta şi a estima anumite variabile semnificative globale ale ansamblului de schimburi dintr-o ţară;
- sectorială, vizează să observe diferite activităţi umane, cum se repartizează între producţia de bunuri şi servicii care fac obiectul schimburilor.

Abordarea sectorială a economiei

Aceasta abordează activităţile productive, conform unor criterii de regrupare care permit o tratare omogenă mai facilă pentru analize şi interpretări statistice.

Cea mai cunoscută clasificare a activităţilor de producţie a fost dată de Colin Clark în lucrarea " The Conditions of Economic Progress" (1940). Aceasta repartizează activităţile productive în trei sectoare:

- sectorul primar: agricultura, pescuitul şi mineritul;
- sectorul secundar: regrupează industria, adică toată "transformarea" continuă, la o scară mare a materiilor prime în materii transportabile;
- sectorul terţiar: cuprinde celelalte activităţi.

Adăugînd la această clasificare contribuţiile aduse de :

- A. Sauvy, prin:
- criterii de ordin istoric, psiho-sociologic
- criterii specific economice;
- J. Fourastié, prin:
- criterii legate de investiţii;
- criterii legate de nevoi.

Toate aceste criterii au condus la următorul tablou de clasificare:

Sectorul/ Criteriul	Primar	Secundar	Terţiar
Criterii diverse			
1. Cronologic	Activităţi vechi: agricultura	Activităţi apărute la începutul erei moderne: industria	Activităţi apărute recent: informatica
2. Ierarhia nevoilor	Nevoi indispensabile vieţii: agricultura	Nevoi utile: transporturi	Nevoi care fac viaţa mai confortabilă: spectacolul
3. Ierarhia socială	Activităţi puţin apreciate(mult efort):minerit, agricultură	Activităţi mediu apreciate: muncitori în uzine	Activităţi foarte apreciate
Criterii economice			
1. Randamentul factorilor de producţie	Randamente descrescătoare: mine	Randamente în creştere: industria auto	Randamente constante: profesii juridice
2. Investiţii	Investiţii foarte grele: mine, siderurgie	Investiţii medii: chimie	Investiţii lejere: bănci
3. Consumul de materii prime	Producţia de materii prime	Transformare	Consum mic
4. Creşterea productivităţii muncii	Creştere medie	Creştere puternică	Creştere slabă

Pe baza acestor criterii industria chimică poate fi caracterizată astfel:

a) Din punct de vedere istoric a apărut în era modernă, concomitent cu apariţia şi dezvoltarea altor industrii. Totuşi, elemente primare de producţie chimică sînt cunoscute din timpurile cele mai vechi ale omenirii.

b) Pe baza criteriului privind ierarhia nevoilor satisfăcute, este cert că industria chimică satisface nevoi utile omului, iar prin ramura sa farmaceutică satisface nevoi indispensabile prelungirii vieţii.

c) Activităţile desfăşurate în toate fazele industriei chimice sînt mediu apreciate, unele chiar puţin apreciate, datorită condiţiilor grele de lucru legate de mediu, temperatură şi presiune.

d) Investiţiile în industria chimică sînt în general mari.

cu tendinţa de creştere atît datorită creşterii nivelului tehnico-ştiinţific cît mai ales exigenţelor ecologice tot mai severe impuse dezvoltării de ansamblu a industriei chimice.

e) Industria chimică este un mare consumator de materii prime, materiale şi energie. O parte dintre acestea au devenit elemente generatoare de crize mondiale, ca şi de condiţionare a strategiilor de dezvoltare naţională sau ale societăţilor transnaţionale.

f) Randamentul factorilor de producţie, precum şi productivitatea muncii , conferă industriei chimice un loc de frunte în ierarhiile industriilor, constituindu-se într-un melement de atracţie pentru intreprinzători.

Elemente componente ale economiei de piaţă

a) *Piaţa mărfurilor şi serviciilor*

- Libera concurenţă;
- Liberalizarea preţurilor;
- Autonomia agenţilor economici;
- Bursa mărfurilor.

b) *Piaţa capitalului*

- Liberalizarea capitalului;
- Convertibilitatea monedei naţionale;
- Atragerea capitalului străin;
- Bursa de capital;
- Zone libere.

c) *Piaţa forţei de muncă*

- Ierarhia valorilor (concurenţa determină ca cel mai bun să cîştige);
- Somaj.

Bazele economiei de piaţă

Dreptul la proprietate, care dă individului motivaţia de a lucra mai mult şi mai bine, de a orienta creativitatea şi capitalul său către producţii şi metode de producţie cît mai rentabile.

Proprietatea privată s-a dezvoltat treptat, într-o puternică sursă de dinamism, creativitate şi inovare, ale căror rezultate reveneau în primul rînd întreprinzătorului.

Libera concurenţă, permite individului să se dedice liberei întreprinderi, fiind obligat tocmai de aceasta să producă cea mai bună calitate şi cel mai ieftin pentru a nu fi eliminat de pe piaţă de către concurenţă.

Libera concurenţă stimulează deci eficienţa şi determină pe întreprinzători să răspundă mai bine nevoilor consumatorului, arbitrul final dintre concurenţii existenţi pe piaţă. In acest fel sistemul liberei iniţiative determină apropierea intereselor producătorilor de cele ale consumatorilor, iar poziţia iniţială de interese se transformă în timp într-o comunitate de interese.

Cu toate că un număr mare de derogări de la aceste principii este posibil şi uneori chiar de dorit, nu este încurajator să le golim prea mult de conţinut, de substanţele de bază.

Funcţionarea dreptului de proprietate într-un climat de concurenţă a creat în fapt un sistem economic superior celorlalte cunoscute pînă în prezent. Această superioritate rezultă dintr-o serie de motivări şi sancţiuni, inerente sistemului, care îi asigură în permanenţă o funcţionare autoregulatoare.

Calităţile inerente economiei de piaţă

Economia costurilor

Animat de căutarea profitului şi constrîns de concurenţa permanentă, întreprinzătorul va încerca să comprime la maxim costurile de producţie.

In acest fel, intreprinderea liberă incită spiritul utilizării raţionale şi economicoase a factorilor de producţie (munca şi capitalul) cît şi a obiectelor muncii (materiile prime, materialele, energia etc.).

Rezultanta tuturor acestor comportamente şi atitudini, la nivele microeconomice, conduce la rezultatul macroeconomic de alocare optimă şi combinarea cît mai economic posibilă a muncii, capitalului şi materiilor prime.

Supleţea

Supleţea şi facultatea de adaptare sînt inerte economiei de piaţă datorită numărului mare de centre de decizie.

Dimpotrivă numeroşii conducători de mici, medii şi mari întreprinderi pot să se adapteze rapid şi eficient la noile cerinţe, cu toate că ei acoperă numai o parte a întregului pe care-l formează piaţa. Aceştia cunosc perfect acel segment de piaţă şi fiecare semnal de preţ (sau alte semnale, cum ar fi stocurile sau firele de asteptare) este prompt urmărit, cules, analizat şi exploatat în procesul de adaptare continuă a cantităţii, calităţii şi costurilor producţiei.

Climatul inovator

Concurenţa este o lege dură şi nu trebuie să ne mire faptul că întreprinzătorul caută să-i scape. Atunci cînd puterile publice îndeplinesc cum trebuie sarcinile lor, în mod special printr-o bună politică de concurenţă, şeful de întreprindere nu are decît un singur mijloc de a elimina temporar concurenţii: să inoveze.

Inovarea pe planul organizării sau al tehnologiei, desfăşurîndu-se atît asupra proceselor de producţie, cît şi asupra produsului însuşi, conferă întreprinderii un avans, un sort de poziţie monopolistă momentană, care poate fi folosit în profitul său pentru a-şi lărgi partea sa de piaţă, precum şi beneficiile sale. Dar concurenţii nu rămîn cu braţele încrucişate; ei vor încerca să recupereze întîrzierea într-un termen cît mai scurt posibil, fie copiind inovaţia, fie indroducînd o inovaţie mai interesantă încă.

Clientul este "rege"

Jocul liberei concurenţe face să coincidă interesul întreprinzătorului cu cel al consumatorilor: cu cît clientul este mai satisfăcut, cu atît beneficiile sînt substanţiale. Intreprinzătorul poate să încerce un anumit timp să înşele sau să exploateze consumatorii, dar dacă există suficientă concurenţă un efect contrar se va produce: consumatorul se va adresa altora care-i vor oferi mai bine.

In economia de piaţă compoziţia şi volumul producţiei nu sînt determinate nici de corporaţii, nici de suverani, nici de un plan central. Determinanţii sînt nenumăraţii consumaori care, prin cererea lor şi prin efectul exercitat asupra preţurilor, emit semnale în direcţia numeroşilor producători. Acela care neglijează aceste semnale este inexorabil eliminat de pe piaţă. Aceasta se constituie în ceea ce se defineşte *suveranitatea consumatorilor.*

Creşterea prosperităţii

Intreprinderea liberă este sufletul economiei de piaţă care, în cursul celor circa două sute de ani de existenţă, a creat o prosperitate fără precedent pentru omenire. Intr-un cadru juridic şi instituţional ,în care prevalează dreptul de proprietate şi libera concurenţă, acest sistem are o funcţionare autoregulatoare, veghind fără încetare la eficienţă, fiind gata în orice moment de a se adapta şi a inova pentru a satisface mai bine consumatorul. Inşelătoria, incompetenţa, birocraţia şi frauda nu sînt excluse din acest sistem, dar nu pot să subziste mult timp: sancţiunea pieţei este necruţătoare.

Rezultă, de asemenea, că legea dură a concurenţei nu este haotică: eficienţa şi inovarea sînt recompensate. Aceasta nu este legea celui mai tare, ci legea celui mai bun şi consumatorul este cel care defineşte pe cel mai bun. Rezultatul acestui mecanism de selectare (şi efectul simultan sau efectul demonstrativ pe care-l produce asupra ştiinţei şi asupra altor sisteme economice) este că în mai puţin de 200 de ani numărul fiinţelor umane pe această planetă a crescut mai mult de patru ori, că speranţa de viaţă medie a omului s-a dublat şi că nivelul mediu al producţiei şi venitului pe locuitor s-a mărit de şapte ori.

Rolul statului în economia de piaţă

Apărarea bazelor economiei de piaţă

Puterile publice ale unei naţiuni, reprezentate în general prin stat, au ca primă şi primordială sarcină păstrarea si apărarea bazelor economiei de piaţă: dreptul de proprietate şi libera concurenţă.

Cadrul juridic şi instituţional trebuie să se bazeze pe cei doi stîlpi ai economiei de piaţă şi în nici o împrejurare şi sub nici un motiv nu trebuie să li se aducă îngrădiri sau ştirbiri.

In acest sens statul trebuie să combată orice tendinţă de a limita concurenţa liberă prin concentrările de monopol sau prin obligaţii şi reglementări confuze în conţinut.

Completarea aportului şi corijarea lacunelor şi defectelor economiei de piaţă

Printre activităţile statutului care vin să completeze rezultatele economiei de piaţă se menţionează în primul rînd prestaţiile colective ca:

a/ domenii în care mecanismul pieţei şi preţurilor sînt puţin apte să rezolve anumite nevoi: apărarea naţională, justiţia, ordinea interioară etc;

b/ domenii delicate şi de importanţă colectivă: administraţia, învăţămîntul, sănătatea publică etc;

c/ domenii în care monopolul statutului determină economii importante: transport şi distribuţia energiei electrice, infrastructura de transport şi comunicaţii etc;

Printre activităţile statutului care au rolul de a corija din lacunele şi defectele economiei de piaţă, se menţionează:

a/ funcţia de redistribuire a unei părţi din venitul întregii societăţi către părţile mai sărace ale societăţii (persoane sau categorii de persoane, unitate administrativ-teritorială, zonă etc);

b/ acţiunile de limitare a efectelor secundare ale economiei de piaţă ca poluarea mediului înconjurător, existenţa unei cantităţi tot mai mare şi mai diversificată de deşeuri etc;

c/ sprijinirea acelor acţiuni naţionale sau internaţionale care depăşesc posibilităţile agenţilor economici sau încurajarea acestora pentru a determina expansiunea economică;

d/ protejarea intereselor economice naţionale legate de obiective strategice sau de importanţă vitală;

e/ preluarea şi menţinerea între anumite limite a controlului anumitor agenţi economici, în general cei mari, pentru păstrarea păcii sociale şi protejarea intereselor individuale.

La cele prezentate se impun cîteva concluzii:

1. Economia de piaţă prezintă avantaje evidente, cum ar fi: stimularea progresului tehnic, accelerarea productivităţii muncii, creşterea competitivităţii, reducerea costurilor, care însumate determină creşterea nivelului de trai al oamenilor.

2. Cu toate acestă apreciere globală optimistă, totuşi economia de piaţă prezintă dezavantaje şi limite, cum sînt fenomenele şi perioadele de recesiune şi stagnare, inflaţia, falimentul şi şomajul care creează oamenilor o stare de nesiguranţă.

Cu toate acestea, sistemul economiei de piaţă a demonstrat şi demonstrează posibilităţi de adaptare continuă şi de progres care se răsfrînge pozitiv asupra întregii societăţi.

Elemente de management strategic

Definirea noţiunii de management strategic

Managementul, reprezintă, într-o definiţie prescurtată ansamblul de metode, tehnici de lucru şi mijloace utilizate în scopul de a asigura succesul unei întreprinderi, a o face să progreseze şi să se dezvolte într-un climat concurenţial şi mobil, în condiţiile unei bune utilizări a ansamblului resurselor sale, cu precădere a energiilor umane.

Managementul provine de la cuvîntul englezesc to manage = a te descurca, a ţine în mînă, a stăpîni.

Originea cuvîntului este latină: manus = mînă. Preluat ulterior în italiană: manegio = a mînui şi franceză manege = loc unde sînt antrenaţi caii.

In activitatea teoretică şi practică managementului utilizează legi, principii, politici şi tactici pentru a determina acele metode, tehnici şi mijloace de lucru specifice.

- Managementul este *arta* de a şti precis ce trebuie făcut, cît mai bine şi mai ieftin. (Taylor F.W. - La direction scientifique des entreprises, Dunod, Paris, 1957).

- Managementul este *arta* de a exercita conducerea unei întreprinderi printr-o politică raţională de organizare şi conducere (organisation et gestion). (Denis M. - Lexique de l'économie et de gestion, Bruxelles, Edition Labour, Fernand Nathan, 1986).

- Managementul reprezintă o *importantă tehnică* socială ce asigură direcţionarea, conducerea şi controlul eforturilor unei grupe de indivizi în vederea realizării unui scop comun. Este evident că un manager bun este acela care face ca grupul să-şi atingă scopurile sale în condiţiile unui minim de cheltuieli, de resurse şi de eforturi.

(Newmann W.H. - Administration Action, New-York, 1956).

- Managementul înseamnă *realizarea obiectivelor* prin alţii (Makenzie A. - Harvard Businnes Review, noemb. - dec.1959).

Strategia este *procesul* care constă în determinarea obiectelor organizaţiei, în modificarea lor după nevoie, în a decide asupra resurselor ce trebuie puse în lucru pentru a le realiza şi în definirea politicilor ce trebuie să guverneze achiziţionarea, utilizarea şi dispunerea acestor resurse. (Anthony Robert N. - Planning and control systems. A framework for analysis - Boston, Division of Research, Graduate School of Business Administration, Harward University, 1965, p.16). Synopsia mart. april. 1972.

Un vechi expert în materie de război, Clausewitz, defineşte *strategia* ca "întrebuinţarea în luptă a mijloacelor pentru atingerea scopului războiului" (Carl von Clausewitz, On War - Londra, 1911).

După Pierre Masse "a defini o *strategie* înseamnă a stabili tabloul tuturor situaţiilor cu care s-ar putea să fii confruntat şi a alege de la început (a decide) ce ar trebui făcut în faţa fiecăreia dintre ele". După acelaşi autor, "există diferite eventualităţi şi problema planurilor este de a ataşa fiecărui nod al arborelui o decizie condiţională, în alţi termeni a defini un plan condiţional".

Această abordare duce la cea ce J.Von Neumann şi O. Morgenstern numesc strategie în teoria jocurilor: "Să ne imaginăm că jucătorii, în loc de a lua fiecare decizia sa în momentul în care ea devine necesară, îşi imaginează înainte în gînd toate variantele posibile; adică jucătorul începe jocul cu un plan complet: un plan conţinînd opţiunile privind modul de acţiune, în fiecare situaţie posibilă şi pentru fiecare ansamblu posibil, informaţiile care ar putea să le aibă în acel moment în conformitate cu regulile (normale) jocului. Numim un astfel de plan o strategie".

Strategia întreprinderii poate fi definită ca o *ştiinţă* şi o *artă* al cărui obiect este de a utiliza resursele astfel încît să se atingă obiectivele, o atenţie deosebită acordîndu-se la adaptarea la un mediu competitiv (P. Mason, J.Harris, I. Moloughlin - Strategie d'entreprise: un point de vue, Synopsis, ian-feb.1972).

Strategia întreprinderii include un plan şi un calendar precis al utilizării resurselor firmei şi desfăşurării lor. Este deci o previziune detaliată a evenimentelor probabile şi a acţiunilor ce trebuie duse pentru a distruge echilibrul forţelor concurente ale unei pieţe, a unei activităţi sau al unui sector şi pentru a le restabili pe baze mai favorabile. (Boston Consulting Group - Perspectives sur la strategie de l'entreprise, edition Hommes et Techiques, 1970).

Apariţia şi dezvoltarea managementului

Geneza şi evoluţia managementului este strîns legată de apariţia şi dezvoltarea preocupărilor omului de a se organiza şi conduce mai bine, concomitent cu apariţia şi progresul său istoric.

In acest cadru se menţionează:

a) Perioada organizării şi conducerii instinctive şi spontane a activităţilor umane cu două etape semnificative:

- etapa individuală, specifică apariţiei omului pe pămînt şi primelor sale evoluţii;
- etapa primitivă, specifică epocii comunei primitive.

b) Perioada preştiinţifică, în care apar primele elemente raţionale de organizare şi conducere, cu două etape: etapa sclavagistă şi etapa feudală.

Ambele etape corespund etapelor cunoscute în istoria omenirii sub acelaşi nume.

c) perioada ştiinţifică, apare ca o necesitate obiectivă odată cu prima revoluţie industrială şi se continuă în zilele noastre.

Cuprinde următoarele etape:

- etapa clasică specifică formelor de început şi consolidare a capitalismului, sfîrşitul secolului XVII - XIX;
- etapa modernă, începutul secolului XX pînă în jurul anilor '60;
- etapa contemporană, anii '60 pînă în prezent.

In anii '60 ţările industrializate impuneau, adoptau şi utilizau conceptul de "Planificare a întreprinderii".

In anii '70 aceleaşi ţări perfecţionau acest sistem în conceptul de "Planificare strategică" pentru ca în anii '80 să apară şi să fie utilizat "Managementul strategic".

La sfîrşitul secolului trecut s-a amplificat activitatea teoretică şi practică de îmbunătăţire a activităţii economice. In acest context Frederik W. Taylor, inginer american, a pus în discuţie în mod critic metodele clasice de organizare şi conducere şi a recurs la analize ştiinţifice pentru formularea unor metode mai bune de conducere. Ideile şi concluziile sale, expuse în cartea, "the Principles of Scientific Management", 1911, au pus bazele ştiinţei organizării şi conducerii sub formă de management, iar Taylor este considerat fondatorul acestei ştiinţe.

In contextul evoluţiei şcolii americane apare şi se dezvoltă şcoala franceză al cărei reprezentant de seamă este Henry Fayol.

Acesta clasifică funcţiile unei întreprinderi în şase grupe: tehnice, financiare, administrative, comerciale, contabile, de protecţie.

Fayol definea administrarea, activitatea de prevedere, organizare, comandă, coordonare şi control. Acest concept se păstrează şi astăzi cu mici modificări.

Conţinutul şi semnificaţia contemporană a managementului

Caracterisicile periodei contemporane a managementului

Managementul semnifică în prezent mai mult decît simplul proces de conducere. In accepţiunea contemporană managementul este stare de spirit, ştiinţă, artă, activitate şi resursă.

a)Starea de spirit, care cuprinde întregul personal al unei organizaţii de la simple funcţii de execuţie pînă la cele de conducere situate la vîrful piramidei structurale. Starea de spirit este intim legată de existenţa obiectivelor la nivelul fiecărei componente a organizaţiei.

Obiectivele se clasifică în funcţie de importanţă, desfăşurare în timp, gradul de explicitate şi de nivelul structural pentru care sînt fixate. In funcţie de aceste

criterii avem: obiective strategice, obiective generale, obiective derivate, obiective specifice.

Existenţa stării de spirit manageriale determină un mod de a gîndi, cîntări şi privi totul şi permanent în scopul atingerii obiectivelor.

b) *Activitatea* complexă desfăşurată de oameni specializaţi, *manageri*, care utilizează instrumente, mijloace, metode şi cunoştinţe generale dar mai ales specifice, completate cu aptitudini care ţin de personalitatea fiecăruia.

Munca pe care o desfăşoară managerii cuprinde o parte comună tuturor, care reiese şi din schema prezentată în figura 1, dar şi o parte specifică determinată de caracteristicile domeniului la care se raportează.

Aceste două componente ale muncii managerului determină, următoarele calităţi ale unui bun manager: competenţa profesională în raport de post; creativitate, care solicită în primul rînd să imagineze soluţii, scenarii, posibilităţi; orientare în materiile documentare; adaptabilitatea, inclusiv în situaţiile conflictuale; receptivitate la nou; simţ practic; claritate de organizare şi autocontrol; să ştie să lucreze cu oamenii etc.

Competenţa managerului eficient trebuie judecată prin însumarea cuantificată a pregătirii, experienţei, trăirilor şi calităţilor personale în raport cu postul ocupat.

c) *Stiinţa* managementului se referă la ansamblul de date şi cunoştinţe acumulate şi recunoscute, care sînt sistematizate şi formulate în conformitate cu descoperirea adevărurilor generale sau acţiunea legitimităţilor generale.

d) *Arta* de a folosi mijloacele materiale şi financiare adecvate pentru a conduce oamenii către obiective bine precizate.

e) *Managementul* ca resursă a dezvoltării rezultă din analiza a două unităţi care dispun de aceleaşi resurse dar rezultatele sînt diferite. Acestea se datorează în principal datorită aptitudinilor, conoştinţelor, experienţei, calităţilor şi convingerilor care potenţează eforturile şi utilizarea tot mai eficientă a tuturor resurselor.

Prin urmare, managementul este pe de o parte, un ansamblu de activităţi teoretice, prin care se stabilesc principii, metode şi tehnici de lucru cu caracter general şi a căror utilizare urmăreşte să asigure folosirea optimă a resurselor umane, materiale şi financiare, iar pe de altă parte ansamblul de activităţi practice pentru transpunerea principiilor, metodelor şi tehnicilor de lucru teoretice la condiţiile concrete ale unui sistem ca şi adaptarea lor continuă în raport cu cerinţele determinate de necesitatea perfecţionării permanente.

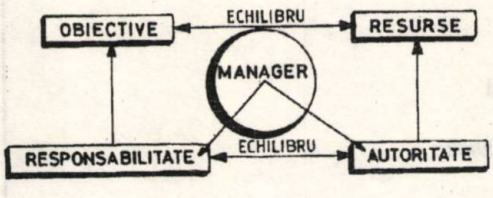


Fig.1 Părţile componente ale muncii managerului

Conţinutul ştiinţific al managementului modern

a) pregătirea metodică a acţiunilor;
b) cunoaşterea concurenţei;
c) rentabilitatea, criteriul bunei gestiuni;
d) încrederea în oameni;
e) conştientizarea evoluţiei.

Caracteristicile managementului american şi japonez

A. Caracteristici şi valori comune

1) gustul faptelor, cifrelor şi soluţiilor bine chibzuite şi calculate;
2) raţionalitate;
3) formaţie şi creativitate;
4) manageri de profesie;
5) angajamentul interesativ de a servi întreprinderea;
6) climat concurenţial virulent, puternic, cu un număr mare de falimente;
7)stil de gestiune ofensiv; prioritatea strategiilor reuşite;
8)legitimitatea schimbării pentru a servi obiective ambiţioase;
9) vizibilitatea regulilor care plasează reuşita întreprinderii în serviciul general;
10) consensul asupra rolului întreprinderii;
11) bună conştientizare a conducătorilor.

B. Valori şi caracteristici opuse

SUA	Japonia
- prioritatea individului	- prioritatea grupului
- afirmarea profesională prin luptă şi promovare	- împlinirea profesională prin consens
- şeful întreprinderii este de tip general	- şeful întreprinderii este adesea de tipul marelui preot, înţelept
-profitul unicului mobil şi criteriu	- expunerea, servirea publicului şi naţiunii
-mobilitate şi concediere fără discuţie.	- încredere pe viaţă.

Din cele prezentate, referitoare la întîietatea individului sau grupului, mobilitatea oamenilor sau securitatea muncii, rezultă că regulile managementului trebuie să fie transpuse sau modificate potrivit contextului naţional.

Anumite principii acţionează totuşi constant: importanţa cifrelor, cercetarea faptelor, cercetarea şi urmărirea inovării, presiunea concurenţei, strategia ofensivei.

Variante ale managementului conform teoriilor franceze:

a) Conducerea participativă prin obiective;
b) Conducerea participativă pe baza sugestiilor bazei;
c) Conducerea prin climat participativ orientat pe rezultate;
d) Conducerea prin îmbogăţirea funcţiilor şi posturilor;
e) Conducerea pe baza unei ierarhii controlate;
f) Conducerea pe baza consensului japonez.

Existenţa principiilor, cunoaşterea şi stăpînirea acestora este o condiţie necesară dar nu şi sufucientă pentru relizarea practică a conducerii. Se impune utilizarea acestora în practica de zi cu zi, în fapte şi rezultate. In perioadele de mutaţii, cu schimbări rapide, este foarte dificil să se menţină un echilibru.

Managementul modern se bazează pe principii clare şi corecte dar care nu trebuie să se constituie în dogme.

Intre reuşită şi eşec se interpune geniul şi arta managerului, capacitatea sa de a decide, de a judeca erorile posibile, de a-şi îmbogăţi experienţa şi poate mai presus de orice, de a prevedea şi motiva oamenii din jurul său cu care conlucrează.

Bibliografie

1. DRUKER, P., Managing for the future , Butterworth Heinemman Ltd, London, 1989
2. STACEY, R.D., Dynamic strategic management, Kogan Page Ltd., London, 1990
3. BADICA, D., Iniţiere în Management, Prelegeri, Centrul de Perfecţionare, consultantă şi management în industria chimică şi petrochimică, bucureşti, 1991
4. ERNST and Young, The manager's handbook, Sphere Reference, New York, 1992
5. DE PREE, M., Leadership is an art, Dell Publishing Inc., Mew York, 1989
6. JANESSENS, W., L'economie de marché, Bulletin Kredietbank, XXXV, 44, 1980

DUMITRU BĂDICA

FACULTATEA DE INGINERIE CHIMICĂ DIN
INSTITUTUL POLITEHNIC IAŞI ORGANIZEAZĂ

AL V-LEA SIMPOZION DE INGINERIA PROCESELOR CHIMICE
Piatra Neamţ, 24-26 septembrie 1993

Tematica simpozionului este:

1. Probleme generale de inginerie a proceselor chimice ;

2. Ingineria proceselor chimice anorganice;

3. Ingineria proceselor chimice organice şi biochimice.

Rezumatele în dublu exemplar vor fi trimise pînă la data de 10 aprilie 1993 pe adresa:

Institutul Politehnic Iaşi,
Facultatea de inginerie chimică,
Splai Bahlui nr. 71, RO-6600 Iaşi

In atenţia domnului profesor C. Calistru

Conjunctură economică

Europa celor Doisprezece- prima forţă economică mondială

A fost realizată de către ministerul francez al Economiei şi Finanţelor o statistică relevantă pentru poziţia de frunte a Europei celor Doisprezece în cadrul economiei mondiale. Avînd o populaţie ce depăşeşte de departe pe cea din SUA şi Japonia, produsul intern brut al Comunităţii îl depăşeste, din 1990, pe cel realizat în SUA, reprezentînd totodată dublul PIB al Japoniei.

CEE ŞI PARTENERII SĂI ÎN 1 991

	CEE	SUA	Japonia
Populaţia(mil. locuitori)	344,5	253	124,1
PIB (miliarde ECU)	5073	4557	2490
Export de bunuri şi servicii (% din PIB)	28,3	10	11,8
Import de bunuri şi servicii (% din PIB)	27,1	10,8	10,1

În ceea ce priveşte schimburile internaţionale, CEE reprezintă principalul ofertant şi cumpărător, chiar în cazul eliminării schimburilor comerciale din interiorul Comunităţii. Procentul deţinut de importuri, raportat la PIB, indică un grad de deschidere superior faţă de SUA şi Japonia. Totuşi, din punct de vedere al venitului pe cap de locuitor, SUA (cu 11666o franci/ locuitor) şi Japonia(cu 129570 franci/locuitor) surclasează Comunitatea Europeană.

Comunitatea a fost dezavantajată de îndelungata fărîmiţare a pieţei europene. În prezent, întreprinderile europene au recîştigat întrucîtva poziţiile pierdute faţă de marii giganţi de pe plan mondial, dar rămîn încă sub nivelul acestora.

Forţa economiei europene rezultă clar şi din tabelul ce prezintă componenţa primelor 500 întreprinderi din lume, după origine. In perioada anilor trecuţi, întreprinderile europene, fiind de dimensiuni mai mici şi aflate într-o permanentă concurenţă între ele, au avut mult de suferit, încercînd să lanseze planuri de cercetare ample, pentru a-şi asigura supremaţia tehnologică pe plan mondial. Acest punct slab se reflectă în mod notabil în schimburile internaţionale de bunuri de înaltă tehnologie.

REPARTIŢIA PRIMELOR 500 INTREPRINDERI, DUPĂ ORIGINE

	1958	1991
Europa	81	135
SUA	300	156
Japonia	22	117

Totuşi, începînd cu cercetarea fundamentală şi terminînd cu cooperarea la nivel industrial, Europa a progresat în decursul ultimilor ani într-o manieră decisivă, în sensul unirii forţelor sale în faţa competiţiei internaţionale. Sînt de amintit programe ca JESSI, Eureka, Ariane, Airbuse etc. Avansul ei va spori considerabil, proporţional cu cîştigul în solidaritate.

Informations Chimie, nr.343, nov.1992, p.63.

R.N.

Catalizatorii - o piaţă deosebit de promiţătoare

După o perioadă ceva mai dificilă, piaţa mondială a catalizatorilor cunoaşte o amplă revigorare, stimulată de noile reglementări introduse. Cifra de afaceri, ce caracterizează acest sector al chimiei, cunoaşte în prezent o creştere, în pofida scăderii preţurilor la metalele preţioase, care în 1990 au înregistrat cifre record. Prognozele rămîn optimiste şi se anunţă chiar o creştere de aproximativ 30% pentru perioada 1991-1995. Bineînţeles, acestă creştere va fi diferenţiată pe zone geografice şi pe ramuri ale industriei catalizatorilor. Astfel, se prevăd creşteri de 16,3% în America de Nord, de 67,5% în Europa, de 23,7% în Japonia şi de 61,7% în Africa şi Orientul Mijlociu.

PIAŢA MONDIALĂ A CATALIZATORILOR (1991-1995, în mil.$)

	1991	1995
America de Nord	2395	2785
Europa	1164	1949
Japonia	770	953
Ţările Pacificului	425	563
America Centrală şi de Sud	187	232
Africa şi Orientul Mijlociu	175	283
Alte zone	482	525

În ceea ce priveşte situaţia pe sectoare ale industriei catalizatorilor, există şi aici diferenţieri. Pentru rafinarea ţiţeiului brut, petroliştii au adoptat sistemul de cracare catalitică în strat fluidizat. Pentru acest sector, vînzările de catalizatori vor spori pînă în 1995 de la 531 mil.$ la 568 mil.$.

Piaţa catalizatorilor chimici constituie un alt mare domeniu de desfacere pentru aceste produse. În industria chimică, cererea de catalizatori va spori de la 2,1 miliarde $ în 1991 la 2,32 miliarde $ în 1995. Astfel, catalizatorii pentru polimerizare vor atinge o cifră a vînzărilor de 981 mil.$ în 1995 (faţă de 870 mil.$ în 1991) urmaţi de catalizatorii pentru oxidare

(601 mil.$ în 1995), de catalizatorii pentru hidrogenare (296 mil.$ în 1995) şi de catalizatorii pentru obţinerea gazului de sinteză (204 mil.$ în 1995).
Informations Chimie, nr. 343, nov. 1992, p.72.

R.N.

Industria chimică din Rusia în perioada de tranziţie.

Industria chimică din Rusia a cunoscut o perioadă euforică, între 1975 şi 1985; ritmurile de creştere înregistrate au depăşit 10% anual, ceea ce a permis o creştere de 2,5 ori a producţiei în 10 ani. De atunci, însă lucrurile s-au schimbat. Producţia celor 500 de întreprinderi, care cuprind peste 1 000 000 salariaţi, se cifrează la 16 mil.t îngrăşăminte, 13 mil.t acid sulfuric, 3 mil. t carbonat de sodiu şi la numai 2 mil.t cauciuc şi vopsele şi 3 mil.t răşini sintetice şi materiale plastice, ca să amintim numai de produsele de bază.
Caracterizată de risipa resurselor, de echipamente şi instalaţii desuete şi de o acerbă scădere a producţiei, această industrie răspunde din ce în ce mai puţin nevoilor societăţii. Astfel, doar 20% din utilaje se situează actualmente la nivelul normelor mondiale şi chiar şi acestea prezintă în general un grad de uzură de 70%. Duratele de construcţie a instalaţiilor se întind în mod curent de-a lungul a 10-15 ani şi volumul investiţiilor neterminate se cifrează la suma de 7 miliarde ruble, în timp ce echipamente neutilizate în valoare de 4 miliarde ruble se acumulează în magaziile de materiale ale industriei chimice ruse.
Risipa afectează şi rezervele naturale: coeficientul de valorificare a ţiţeiului brut nu a depăşit anul trecut 65,6%, cel pentru gazele de sondă situîndu-se între 10 şi 20%. In vestul Siberiei, din lipsă de capacităţi de prelucrare suficiente se ard anual 15 mrd. m^3 de gaz natural şi 4 mil.t fracţiuni de benzine uşoare. Această zonă, alături de regiunile din jurul Mării Caspice şi de insula Sahalin, ar constitui locuri deosebit de propice pentru amplasarea platformelor petrochimice, cu ajutorul partenerilor străini. Ar putea fi lansată o ofertă chiar în vederea realizării pe insula Sahalin a unui complex de talie internaţională, pentru producerea metanolului, a polietilenei, a polipropilenei, a MTBE. Dar aceste proiecte nu se vor materializa înainte de 1995.
Pînă atunci, atenţia se îndreaptă spre privatizare- evident, tot apelînd la parteneri străini- şi spre reconstrucţia a ceea ce există. Următorii trei ani vor fi consacraţi modernizării producţiei din sectoarele de bază(sodă, clor şi produse clorurate, carbonat), a cîtorva produse minerale importante şi a anumitor materiale plastice, cauciucuri sintetice şi fibre chimice. Paralel, vor trebui vîndute rapid şantierele cu construcţii neterminate.
In ceea ce priveşte privatizarea celorlalte întreprinderi, aceasta se va putea realiza astfel: pentru întreprinderile mari, pe baza proprietăţii mixte, va fi necesară integrarea acestora în ansamble intersectoriale; întreprinderile mici şi mijlocii vor fi vîndute agentului economic, care face o ofertă mai mare, în măsura în care condiţiile economice vor permite aceste vînzări.
Informations Chimie,nr.343, nov.1992, p.67

R.N.

Situaţia industriei franceze în 1991

Intr-un raport recent, Insee prezintă situaţia economiei franceze în 1991. Intr-un context internaţional dificil, activitatea în industria franceză s-a încetinit. Creşterea înregistrată de produsul intern brut a fost de 1,2%, după ce în 1990 se înregistrase o creştere de 2,2%, iar în 1989 de 3,8%; rata investiţiilor întreprinderilor a scăzut cu un procent. Cu toate acestea, puterea de cumpărare a crescut cu 1,8%.
Cel de-al doilea raport publicat de Insee, asupra situaţiei industriei franceze în 1991, detaliază şi ilustrează regresul general înregistrat de acest sector în anul respectiv: scăderea cu 1,7% a volumului producţiei, cu 10% a investiţiilor şi cu 1,4% a forţei de muncă. Această scădere se datorează în primul rînd micşorării cererii interne. In schimb, exportul de produse nu s-a redus ca amploare decît foarte puţin, beneficiind de efectele structurilor favorabile. Astfel deficitul industrial a atins valori de 36,8 mrd.F în 1991, după ce în 1990 ajunsese pînă la 58,6 mrd. F.
Informations Chimie, nr.343, nov.1992, p.65.

R.N.

Situaţia rezervelor mondiale de gaz natural

Pornind de la amplele prospecţiuni în vederea descoperirii de noi zăcăminte de gaz natural, s-a lansat afirmaţia că raportul dintre rezervele mondiale şi producţia de gaz natural va fi excedentar timp de încă 100 ani, începînd din anul 2000.
Rezervele mondiale de gaz natural au fost estimate la 327 000 mrd.m^3 în 1989, 118 000 mrd.m^3 reprezentînd zăcăminte certe. S-a afirmat că numai 15% din rezervele mondiale sînt localizate în Orientul Mijlociu; aceste rezerve continuă să crească, evoluţia fiind mai puternic ascendentă în Africa şi în Asia împreună cu regiunea Pacificului.
Producţia mondială estimată de gaz natural a anului 1989 este de 2000 mrd.m^3; e probabil ca ea să crească la 2500 mrd.m^3 în 2000 şi la 2800-3000 mrd.m^3 în 2020.
Pe de altă parte, se estimează o creştere a cererii mondiale de gaz natural la 2550 mrd. m^3 în anul 2000 şi la 3100 mrd. m^3 în 2020, faţă de o cerere de numai 1910 mrd.m^3, înregistrată în 1989. Aproximativ 82% din această cerere este localizată în America de Nord şi Europa; acest procent va scădea pînă în 2020 la 70%.
Cele mai ridicate rate de creştere vor fi înregistrate în zonele în care utilizarea gazului natural este în prezent cel mai puţin dezvoltată. Spre exemplu, cererea de gaz natural după anul 2020 în zona Asia- zona de vest a Pacificului va fi mai mare decît cererea de gaz natural din Europa, înainte de 2020.
Cea mai importantă modificare în creşterea cererii va fi corelată cu utilizarea gazului natural în scopuri de protecţie a mediului.
Prognozele curente relevă că rezervele vor fi suficiente pentru a putea satisface cererea de-a lungul întregii

perioade ce are ca punct final anul 2020.
Oil & Gas Journal, 90, nr.9, 1992, p.105

R.N.

Privatizarea industriei chimice în Brazilia pînă în 1994

Toate companiile braziliene proprietate de stat din domeniul petrochimic şi al îngrăşămintelor vor fi privatizate pînă la sfîrşitul lui 1993, confirmarea provenind de la Banca Naţională de Dezvoltare din Brazilia (BNDES). Se apreciază că privatizarea e un proces, care va ajuta restructurarea industriei chimice braziliene.

Guvernul nou ales al ţării a anunţat, în octombrie 1992, că programul existent de privatizare în Brazilia va fi radical modificat.

Sînt surse care afirmă că actualul guvern se situează pe o poziţie critică faţă de atitudinea fostului guvern, de a vinde totul indiferent de preţ. Modificările introduse de BNDES au în vedere axarea, în cadrul programului de privatizare, pe satisfacerea condiţiilor existente ale pieţei şi pe realizarea unui cadru din ce în ce mai atractiv pentru capitalul străin.

Este de aşteptat ca privatizarea companiilor braziliene proprietate de stat din domeniul petrochimiei şi al îngrăşămintelor să aducă un profit de aproximativ 8000 mrd.$

Se includ aici şi activele deja vîndute aparţinînd companiei chimice Petroquisa, cum ar fi Petroflex şi Nitriflex, care produc cauciuc sintetic, compania producătoare de sodă calcinată Companhia Nacional de Alcalis, instalaţia de cracare Copesul şi producătorul de polietilenă de înaltă densitate, Polisul.

Companiile, ce produc îngrăşăminte chimice, aparţinînd de Petrofertil, deja vîndute, includ: Indag, Fosfertil şi Goiasfertil.

Licitaţiile programate în următoarele cîteva săptămîni includ: Poliolefinas, CBE, Oxiteno, Poliderivados şi Polibrasil. Ultimele două vor fi vîndute împreună cu producătorii de polipropilenă Braspol şi Polipropileno, urmînd să se facă o singură ofertă pentru toate patru, în vederea sporirii competitivităţii celor două din urmă. Ideile, pe care se sprijină efectuarea acestor tranzacţii, sînt revigorarea industriei petrochimice braziliene şi ameliorarea poziţiilor financiare, de funcţionare şi globale ale companiilor.

La începutul lui ianuarie se va proceda la vinderea companiei de produse petrochimice Petrocoque şi în acelaşi timp va fi pusă în vînzare, în următoarele săptămîni, şi compania Ultrafertil, tranzacţie anterior obstrucţionată de reglementările legale.

Programul de privatizare va permite ca Petroquisa să-şi păstreze o participare minoritară la instalaţiile sale de cracare. S-a subliniat importanţa acestei prevederi, în sensul asigurării rezervelor de materii prime. Astfel, Petroquisa îşi va putea păstra o participare de 15% la Copesul şi de cel puţin 15% pentru PqU şi Copene.

Există, de asemenea, planuri ce au în vedere lansarea companiilor Copene, Copesul şi PqU pe pieţele de peste ocean. Se vizează elaborarea unui program, care să faciliteze lansarea pe piaţa internă braziliană a lui Copesul.

European Chemical News, 58, 7 dec. 1992, p.4.

R.N.

Piaţa britanică a detergenţilor în 1991

Piaţa de săpunuri şi detergenţi din Marea Britanie a crescut în 1991 cu 8%, ca valoare, fiind evaluată în prezent la 1,5 miliarde £. Această dezvoltare este însă doar efectul creşterii preţurilor.

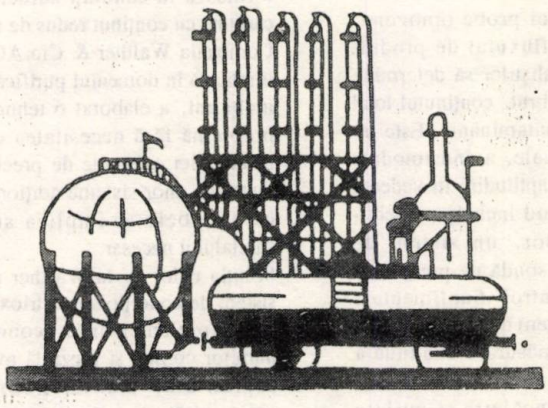
Ca volum, cifra de afaceri a scăzut cu 5% şi pe întregul lanţ al distribuţiei au survenit numeroase dizolvări de stocuri.

Deoarece producătorii au reuşit o creştere a preţurilor în ultimii doi ani, chiar dacă costurile au rămas aceleaşi, profitul lor s-a dovedit solid. Această tendinţă ar fi de dorit să se perpetueze.

Economiştii apreciază că în 1993 se va înregistra o creştere a volumului de vînzări cu 3%. Cum mărirea preţurilor va continua, creşterea ca valoare a pieţei pentru anii 1992 şi 1993 va fi de ordinul a 7%. Această industrie a făcut dovada unei rezistenţe eficiente în faţa crizei şi va beneficia de o relansare pentru viitor.

Informations Chimie, nr.343, nov.1992, p.60

R.N.



Informaţii tehnico-ştiinţifice

Catalizator de reducere a emisiunilor NOx

A fost realizat un catalizator zeolitic NC-300, sub forma unei structuri monolitice tip fagure, omogen extrudate, rezistent la o presiune 200 cpsi şi utilizat în sistemele SCR (de reducere catalitică selectivă), care reclamă controlul maxim al emisiunilor NOx. Spre deosebire de concurenţii săi de pe piaţă, care pot utiliza o acoperire catalitică pe un substrat ceramic sau metalic, compoziţia zeolitică omogenă a catalizatorului NC-300 asigură fiabilitate la temperaturi înalte, fără pierderea materialului catalitic. Structura sa cu pereţi subţiri duce la creşterea în mod semnificativ a suprafeţei specifice a catalizatorului. Aceasta are drept rezulat avantajul minimizării volumului de catalizator, conducînd la un control al emisiunilor mai eficient din punct de vedere al costului şi care nu introduce căderi de presiune semnificative.

Acest catalizator, NC-300, îşi găseşte aplicabilitatea în industriile în care restricţiile privind emisiunile sînt deosebit de stricte.

Structura optimă de celulă a catalizătorului înalt performant NC-300 limitează evacuările de NOx la mai puţin de 5 ppmv, spre deosebire de nivelul tipic al emisiunilor în alte instalaţii, de 9 ppmv.

Catalizatorul NC-300 produs de firma Norton reduce emisiunile NOx sub o gamă largă de temperaturi, cu un nivel foarte scăzut al pierderilor de amoniac. Datorită stabilităţii hidrotermice a materialului pe bază de zeolit, catalizatorul NC-300 rezistă la temperaturi de peste 1000°F.

Hydrocarbon Processing, **71**, nr.11, 1992, p.119

R.N

Sistem de prelevare de probe pentru ţiţei şi alte produse petrochimice

Acest nou sistem de preluare automată de probe pentru ţiţeiuri brute şi produse petroliere uşoare sau grele este proiectat şi produs în conformitate cu normele ISO 3171 şi cu standardele ASTM, API şi IP.

Sistemul asigură prelevarea unei probe omogene, reprezentativă pentru volumul fluxului de produs. Această caracteristică permite analiştilor să determine calitatea şi compoziţia produsului brut, conţinutul total de apă şi posibilele incluziuni contaminante. Este un sistem adecvat necesităţilor actuale, avînd totodată posibilitatea creşterii nivelului de aptitudini în vederea viitoarelor cerinţe. Modelul standard include un debitmetru, un receptor al probelor, un sistem de determinare continuă a masei, o sondă de preluare a probelor şi un dispozitiv de control. Suplimentar, microcomputerul furnizează un sistem de control pentru proba colectată, dispozitive de măsurare continuă a presiunii, temperaturii, densităţii şi a conţinutului de apă din ţiţei şi dispozitive de încălzire şi purjare automată a liniilor de prelucrare a probelor.

Sistemul de eşantionare furnizează în timp real valoarea instantanee şi valoarea medie finală a următorilor parametri (timpul iniţial este considerat momentul începerii prelevării de probe): debit, volum de produs transferat, volumul probelor prelevate, volumul real al unei singure prelevări, frecvenţa reală a prelevării şi factorii de performanţă.

Partea de software poate completa aceste măsurători cu date provenind din dispozitive facultative de măsurare; se pot astfel calcula rezultatele în timp real sau pentru scopuri statistice.

Mai mult decît atît, partea de software verifică în mod continuu parametrii de funcţionare şi starea de fapt a sistemului de prelevare a probelor. Sistemul avertizează operatorul prin alarme vizuale intermitente, ori de cîte ori valorile se situează în afara gamelor admise şi stochează datele înregistrate în registrele aferente.

Oil & Gas Journal, **90**, 16 nov.1992, p.60

R.N.

Sistem de condiţionare a SO_3

Tendinţa actuală a centralelor de a utiliza o gamă largă de diferiţi cărbuni, coroborată cu reglementări tot mai stricte privind mediul înconjurător, legate de emisiunile coşurilor de fum, a pus noi probleme în ceea ce priveşte respectarea acestor reglementări de către centrale.

Spre exemplu, deşi utilizarea de cărbune cu conţinut redus de sulf, provenind din ţări ca Australia şi Africa de Sud, facilitează respectarea în mod elegant a acestor tot mai stricte reglementări de către cei ce exploatează centralele electrice, obţinîndu-se emisiuni de SO_2 corespunzătoare, cenuşa ce rezultă în urma arderii de cărbune cu conţinut redus de sulf şi bogat în materii necombustibile produce probleme instalaţiei electrostatice de precipitare, care are rolul de a înlătura cenuşa din gazul rezidual. Pentru a funcţiona corespunzător, instalaţia electrostatică de precipitare reclamă prezenţa trioxidului de sulf, care nu se formează în cantităţi sufuciente, atunci cînd se arde cărbune cu conţinut redus de sulf.

Compania Walther & Cie AG din Cologne (Germania) implicată în domeniul purificării gazului rezidual de mai mulţi ani, a elaborat o tehnologie, ce rezolvă această problemă fără necesitatea creşterii în dimensiune a instalanţiei existente de precipitare electrostatică sau a instalării unor sisteme adiţionale de precipitare, măsuri care ambele ar implica substanţiale creşteri ale capitalului necesar.

Soluţia celor de la Walther presupune instalarea unui sistem de condiţionare a trioxidului de sulf, sistem care aduce reglementările economice şi ecologice la un numitor comun şi prezintă avantajul unor cheltuieli de capital mult mai mici comparativ cu extinderea corespunzătoare a sistemului de precipitare existent.

Principiul de funcţionare. Trioxidul de sulf, injectat în fluxul de gaz rezidual la o temperatură ridicată, aderă la suprafaţa particulelor de cenuşă şi formează o peliculă de acid sulfuric.

Această peliculă acidă scade rezistivitatea electrică specifică a particulelor, astfel încît să se realizeze condiţiile de funcţionare optimă pentru instalaţia electrostatică de precipitare din aval. Eficienţa acestei instalaţii poate fi astfel substanţial ameliorată, putînd face faţă cerinţelor impuse de reglementările privind controlul poluării. Emisiunile de la coşul de fum, ce rezultă de la trioxidul de sulf în urma utilizării acestui sistem, sînt neglijabile; conţinutul de sulf al cenuşii colectate nu depăşeşte pe cel al cenuşii din atmosferă, rezultată în urma utilizării de combustibil cu un conţinut de sulf mai ridicat.

Instalare. Cînd sistemul de condiţionare se fixează pe o instalaţie de precipitare existentă, în general nu este necesară închiderea instalaţiei de cazane. Nu apare nici o schimbare semnificativă a căderii de presiune pe instalaţia de precipitare. Nu este necesar personal suplimentar; sistemul este complet automatizat, se autoreglează la variaţii de încărcare şi necesită o întreţinere minimă.

Procedee. Compania Walther aplică diverse procedee de condiţionare a gazelor reziduale. Pentru fiecare caz în parte este determinată soluţia ideală.

Procedeul de sulf, în care trioxidul provine din sulf elementar, reprezintă o soluţie economică şi flexibilă, adecvată pentru instalaţiile care modifică des tipul de cărbune utilizat.

Sulful lichid este stocat într-un rezervor încălzit. O pompă cu plonjor dozează sulful şi îl canalizează spre instalaţia de generare a trioxidului de sulf. Sulful se oxidează în dioxid de sulf în arzător, utilizîndu-se aer atmosferic încălzit electric. Intr-un convertizor dioxidul de sulf trece în trioxid de sulf.

Amestecul trioxid de sulf/aer este trecut prin conducte izolate pînă la sistemul de duze din conducta de gaz rezidual; amestecul cu gazul rezidual se realizează uniform datorită modului de dispunere a duzelor.

Un alt procedeu este cel cu dioxid de sulf, în care trioxidul de sulf provine din dioxid de sulf lichid sau gazos. Investiţia de capital în acest caz este mai mică, de aceea procedeul este preferat, mai ales cînd sînt necesare cantităţi mici de trioxid de sulf.

Acest procedeu are două variante: la instalaţiile mici sau unde trioxidul de sulf e necesar doar la vîrfuri de încărcare, evaporarea dioxidului de sulf se face în butoaie, nefiind necesar un rezervor; a doua variantă implică folosirea unui rezervor, de unde dioxidul de sulf este preluat de un vaporizator; vaporizarea are loc la presiunea necesară injecţiei în amonte de convertizor. Pentru instalaţii de amploare, ce necesită cantităţi de trioxid de sulf mai mari, această a doua variantă se dovedeşte mai economică. Conversia $SO_2 \rightarrow SO_3$ şi injecţia în conducta de gaz rezidual sînt similare cu cele de la procedeul cu sulf.

Sulphur, nr.223, nov-dec1992, p.2

R.N.

O nouă generaţie de răşini schimbătoare de ioni

Firma Rohm & Haas a brevetat un nou procedeu de fabricare a răşinilor schimbătoare de ioni, ce poartă numele de "jetting" şi care se constituie într-un progres net în acest domeniu. Procedeul "jetting" realizează răşini cu o granulometrie uniformă şi perfect controlată, prin injectarea cu mare viteză a materiilor prime prin duze calibrate.

Noile răşini se dovedesc foarte convenabile pentru toate procedeele utilizate în tratarea apei: regenerarea în sens direct sau în contracurent; Amberpack, straturi fluidizate sau compacte sau chiar straturi combinate. Principalele lor caracteristici sînt: simplitatea, produse mai puţine pentru aplicaţii mai numeroase, absenţa particulelor de material brut, ceea ce previne colmatarea filtrelor, absenţa de particule cu dimensiuni mult mai mari decît altele, de unde o cinetică mai bună; o decompactare mai simplă, mai puţine zone de trecere preferenţiale, un randament de regenerare mai bun, un transfer mai simplu al răşinii şi o spălare mai rapidă.

După cum s-a mai spus, aceste răşini schimbătoare de ioni, lansate sub marca Amberjet se adresează tuturor aplicaţiilor privind tratările de ape industriale, sectoarele vizate în mod particular fiind petrochimia, producerea de energie, chimia, industria celulozei şi hîrtiei şi siderurgia.

Informations Chimie, nr.343, nov.1992, p.195

R.N.

Obţinerea de olefine cu ajutorul catalizatorilor

MITI (Japonia) va alcătui o echipă mixtă de cercetare, la care vor participa specialişti provenind de la principalele cinci mari grupuri petrochimice japoneze. Sarcina acestei echipe va fi să perfecteze procedee de producere a olefinelor avînd ca punct de plecare nafta, procedee mici consumatoare de energie şi mai puţin poluante decît clasica cracare termică folosind abur. În Japonia, cracarea cu abur consumă practic jumătate din energia termică ce se utilizează în petrochimie şi generează cantităţi uriaşe de CO_2.

Pentru reducerea acestor consumuri şi a acestor emisiuni periculoase, MITI va finanţa un program de cercetare-dezvoltare, vizînd integrarea de diferite procedee inovatoare, cum ar fi cracarea naftei cu ajutorul catalizatorilor, de exemplu de tip zeolitic, cu separare prin membrane a gazului de reacţie, spre deosebire de clasicele separări criogenice. In cinci ani va fi pusă în funcţiune o instalaţie pilot ce utilizează aceste tehnologii.

Informations Chimie, nr.343, nov.1992, p.191

R.N.

IDE Environnement îşi testează procedeul în Japonia

Societatea IDE Environnement (Toulouse), specializată în tratarea evacuărilor industriale poluante participă la un program de decontaminare a apelor subterane în Spania.

Acest program va permite demonstrarea, la scară industrială, a validităţii procedeului său WPO (oxidare umedă cu peroxid), pusă la punct în colaborare cu cercetători ai Laboratorului de Chimie Fizică aplicată de la Insa, Toulouse. Această acţiune vizează trei "puncte negre" de origine industrială, situate în apropiere de Madrid, Barcelona şi Saragosa. În fiecare caz e vorba despre tratarea pînzelor de apă freatică poluate. Procedeul WPO se bazează pe principiul oxidării în faza apoasă, care constă în transformarea materiilor organice diluate în apă în gaz carbonic.

Acest procedeu permite, de asemenea, tratarea deşeurilor toxice ce nu pot fi eliminate pe cale biologică sau a celor care sînt prea diluate pentru a fi incinerate la un cost acceptabil. WPO este o tehnologie complementară celor deja existente, fiind performantă şi competitivă în tratarea unor concentraţii de poluare de pînă la 20 g COD/l.

Informations Chimie. nr.343, nov.1992, p.72

R.N.

Trei noi tehnologii oferite de I.F.P.

Institutul Francez al Petrolului (IFP) oferă trei noi tehnologii de prelucrare, în vederea acordării de licenţe. Acestea sînt: ISO-4, izomerizarea C_5-C_6 şi reducerea benzenului. Primul dintre acestea reprezintă un mod deosebit de economic de transformare a fracţiilor C_4 (provenind din cracarea catalitică fluidă şi din cracarea cu abur) în metilterţbutileter.

ISO-4. În instalaţiile, ce utilizează tehnologia ISO-4, catalizatorul coboară continuu în stratul de reacţie. Cînd atinge partea inferioară a acestuia, catalizatorul este extras din reactor, este regenerat şi se reintroduce la partea superioară a stratului; toate operaţiile se fac în mod continuu. Avînd asigurat un flux continuu de catalizator proaspăt, funcţionarea poate decurge chiar cîţiva ani, fără întreruperi, pretinde IFP. Coeficientul redus al uzurii şi ciclul de regenerare amplu şi continuu au ca rezultat o durată de viaţă indelungată. IFP estimează că o rafinărie care produce cam 1,37 b/zi de MTBE prin cracarea catalitică fluidă a fracţiilor C_4 poate ajunge la o producţie de 2,16 b/zi MTBE prin implementarea procedeului ISO-4, care se traduce într-o investiţie de 23 mil.$.

Izomerizarea C_5-C_6. De asemenea, IFP începe să comercializeze un nou procedeu pentru izomerizarea completă a fracţiilor C_5-C_6, numit Ipsorb. Ipsorb combină un procedeu îmbunătăţit de separare a normal-parafinelor şi a izomerilor acestora cu un sistem de izomerizare.Concret, instalaţia conţine o coloană de de-izopentaneizare alimentată cu materie primă proaspătă, un reactor de izomerizare, un stabilizator pentru produsul de izomerizare şi un sistem de adsorbţie cu sită moleculară. Sistemul cu sită moleculară îndepărtează normal-parafinele netransformate, folosind adsorbţia ciclică, normal-parafine care sînt ulterior desorbite şi recirculate către instalaţia de deizopentaneizare.

Ca sistem de izomerizare se poate utiliza orice instalaţie de izomerizare ce foloseşte orice tip de catalizator, cînd hidrogenul este recirculat; se poate utiliza sistemul Ipsorb Z sau, în cazul în care hidrogenul nu a recirculat, sistemul Ipsorb A. IFP afirmă că Ipsorb Z aduce o reducere a costurilor de capital cu 10% la costuri de funcţionare echivalente cu cele ale sistemului care se află în concurenţă.

Reducerea Benzenului. IFP afirmă că noul procedeu de hidroizomerizare reduce benzenul din benzină fără scăderea cifrei octanice. Ca rezultant al unor noi reglementări privind compoziţia benzinei, vor fi introduse noi restricţii legate de prezenţa benzenului.

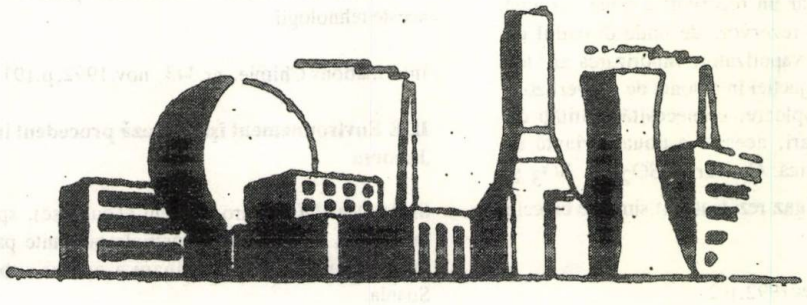
Acest procedeu în două trepte hidrogenează, pentru început o fracţie bogată în benzen, provenind din produsul uşor de reformare, pentru a se obţine ciclohexanul care se izomerizează apoi în metil-ciclopentan. Pentanul şi hexanul din produsul de reformare sînt de asemenea izomerizaţi în compuşi cu cifră octanică mai mare.

Procedeul utilizează un sistem de doi catalizatori, folosind un catalizator de hidrogenare, ales avînd în vedere selectivitatea sa mare şi preţul scăzut şi un catalizator de izomerizare, pe bază de zeolit. Temperatura la care lucrează catalizatorul pe bază de zeolit e aproape aceeaşi cu cea din etapa de hidrogenare, ceea ce simplifică echipamentul şi reduce astfel investiţia.

Ambii catalizatori sînt rezistenţi la cantităţi mici de clor, sulf şi alţi contaminanţi. Condiţiile moderate în care are loc reacţia favorizează o durată de viaţă lungă pentru catalizator.

Oil & Gas Journal, nr.90, 23 nov.1992, p.36

R.N.



Documentare

CHIMIE FIZICĂ

Modelarea efectului Zn (II) asupra transferului hidrogenului în procesele de inhibare. In această lucrare se prezintă rezultatele unui studiu teoretic mai simplificat de unele procese implicate în inhibarea centrilor activi conţinînd Zn. Inceputul lucrării îl constituie calibrarea unui model în care Zn este înlocuit de către Be. Motivarea acestei strategii o constituie faptul că se obţine o aproximare corectă din punct de vedere calitativ, dar rapidă care poate fi utilizată în simularea mai multor inhibitori, ce interacţionează cu un centru de Zn. Utilizarea Be permite reţinerea unor caracteristici esenţiale ale interacţiei inhibitor-Zn, fiind necesari timpi de calcul mai mici. Trebuie observat că nu s-a examinat un model al unui centru activ conţinînd Be, dar procesul are loc pe un centru ce conţine Zn. S-a pus la punct o transformare scalară, care va permite punerea în evidenţă a proprietăţilor spectroscopice asociate cu distanţa Be-ligand dată cu aceleaşi proprietăţi electronice asociate cu o distanţă Zn- ligand dorită. Rezultatele furnizate de către model conţinînd Be sînt comparabile cu cele corespunzătoare modelului conţinînd Zn. Unul din procesele, care interesează în descrierea aceasta, este efectul prezenţei unui cation de Zn (II) ce are capacitatea de inhibitor, de a dona un proton unui acceptor. Acest proces este important în inhibarea enzimelor conţinînd Zn, precum dehidrogenaza alcoolului din ficat (LADH). Mecanismul inhibării LADH pare a implica mai întîi o interacţie a ligandului cu cationul de Zn, urmată de transferul unui proton către un acceptor şi în final legarea ligandului de protonat la coenzima dinucleotidei adenin nicotinamidă(ADN $^{+}$). In acest studiu se consideră molecula hidrazonei ca un model de inhibitor (spre exemplu, pirazolul). Acest model simplificat conţine strict esenţialul de care este nevoie pentru a studia transferul protonic mediat de către un cation metalic.

S-a găsit un paralelism între rolurile celor două metale în transferul hidrogenului, plecînd de la acest model de inhibitor care permite, în baza rezultatelor obţinute în prezenţa Be, să se facă unele presupuneri calitative pentru alte procese implicînd Zn.

ROZAS ISABEL;ARTECA, G.A.; Can.J.Chem.**70**, nr.8, 1992, p.2296

D.B.

Influenţa temperaturii asupra extracţiei lichid - lichid a etanolului din apă + etanol + 1,2 - dicloretan. Pentru a evalua influenţa temperaturii asupra extracţiei etanolului din soluţii apoase cu 1,2 - dicloretan sînt folosite datele de echilibru lichid-lichid pentru sistemul apă-etanol-1,2-dicloretan obţinute la 298, 15K, 308, 15K şi 318, 15K. Se determină curbele binodale, iar punctele conjugate de pe linia de joncţiune se obţin pentru fiecare temperatură prin corelarea cu indicele refractiv al acestor curbe ca funcţie de compoziţie. Cu ajutorul metodei lui Othmer şi a lui Tobias s-a putut stabili o bună corelaţie între rezultatele relative de pe linia de joncţiune la fiecare temperatură şi s-au stabilit coordonatele punctelor de intersecţiune. Rezultatele experimentale s-au comparat, de asemenea, cu valorile calculate prin metoda contribuţiei de grup, UNIFAC pentru coeficienţii de activitate şi cu modelele NRTL şi UNIQUAC utilizînd condiţii de izoactivitate, spre exemplu ecuaţiile limită. Modelul UNIFAC prezintă o acurateţe mai bună decît modelele NRTL şi UNIQUAC. In condiţiile experimentale utilizate, extracţia etanolului cu 1,2-dicloretan nu depinde de temperatură.

SOLIMO, H.N ZURITA, J.L., Can. J. Chem. **70,** nr.8, 1992, p.2310

D.B.

Efectele solvenţilor alcoolici asupra formării ciclohexanonelor prin hidrogenarea fenolilor peste catalizatori de Pd-C. Hidrogenarea catalitică a fenolilor şi crezolilor (metilfenolilor) în prezenţa Pd depus pe cărbune activ comercial (Pd-C) şi Pd-C tratat cu acid (Pd-C-A) s-a studiat din punct de vedere cinetic în alcool t-pentilic (t-PeOH) şi ciclohexan, ca solvenţi, la o presiune parţială a hidrogenului de 50 MPa la 120 ^{o}C. În prezenţa ambilor catalizatori, randamentele maxime în ciclohexanonă precum şi vitezele de hidrogenare a fenolilor descresc mult în alcoolul t-pentilic faţă de hidrogenarea în ciclohexan. În prezenţa Pd-C-A în t - PeOH scăderea randamentului în intermediarii ciclohexanonici se datorează numai creşterii reactivităţii relative a ciclohexanonei faţă de fenoli (K). Pe de altă parte, în prezenţa Pd-C, micşorarea puternică s-a atribuit nu numai creşterii valorilor lui K, ci şi scăderii selectivităţii pentru formarea cetonelor intermediare (f). Vitezele scad în ordinea fenol>m->p->o-cresol indiferent de catalizatori şi solvenţi. S-au evaluat reactivităţile relative şi adsorbţia fenolului la crezolii izomeri, atît pentru hidrogenarea individuală, cît şi pentru cea competitivă. S-a sugerat că fenolii sînt adsorbiţi pe catalizatori, atît prin nucleul benzenic cît şi prin gruparea hidroxil şi că efectele puternice ale solvenţilor alcoolici în prezenţa catalizatorilor de Pd-C rezultă în urma interacţiunii grupării hidroxil ca ion de fenoxid cu solventul alcoolic, care poate determina slăbirea adsorbţiei ionului fenoxid.

HIGASHIJIMA, M., NISHIMURA, S. Bull.Chem.Soc.Jpn. **65**, nr.11, 1992, p.2955

D.B.

Analiza din punct de vedere cinetic a descompunerii solidelor. Deshidratarea dihidratului de acetat de zinc. S-au stabilit diferenţele dintre descompunerea izotermă şi cea neizotermă a solidelor. Pe baza diferenţelor, s-a descris o metodă pentru stabilirea rezultatelor cinetice în cazul regimului neizoterm.

Această metodă se aplică în vederea studierii deshidratării acetatului de Zn-dihidratat. S-au determinat energia de activare, Ea= 20,3 kcal/mol şi factorul preexponenţial, $A= 2,6x10^{11}$ min^{-1}. Metoda utilizată pentru analiza cinetică a descompunerii termice permite o diferenţiere clară între modele. Cînd diferenţierea dintre cele două modele nu este posibilă, analizele se fac la temperatură constantă, această distingere putînd fi aplicată, în practică, prin compararea valorilor parametrilor cinetici la temperatură constantă şi la conversie constantă.

SALVADOR, R.A, CALVO, E.G., Internat.Chem. Eng. **32**, nr.4, 1992, p.726

D.B.

CHIMIE ORGANICĂ

Interacţiile în cadrul polifenolilor. Cazul copigmentării: datele termodinamice obţinute prin variaţia temperaturii şi cineticii de relaxare. Efectul mediului. Copigmentarea malvinei (un pigment antocianic obişnuit) cu o serie de molecule organice naturale incolore(copigmenţi) s-a studiat prin spectroscopia de absorbţie UV -vizibil. Modificările spectrale ale soluţiilor de copigmentare dependente de temperatură produc variaţii ale entalpiei şi entropiei. Experienţele sînt conduse la pH de 3,5 (copigmentarea cationului de flaviliu al malvinei) şi la pH de 5,5 (copigmentarea bazelor dinamice ale malvinei). Copigmentarea este un fenomen controlat de entalpie (proces exoterm însoţit de o variaţie de entropie defavorabilă) în cazul acidului clorogenic şi (+)-catehina. S-au măsurat în cazul cafeinei şi triptofanului, variaţii de entropie favorabile, determinate probabil de fenomene de solvatare. Experienţe similare cu solvenţi binari apă-etanol au arătat că slăbirea considerabilă a copigmentării, produsă prin adiţia cosolventului, este în principal de origine entropică.S-a studiat la fel de mult efectul sării asupra copigmentării. Cea mai mare parte a rezultatelor s-au studiat din punct de vedere al punerii în evidenţă a principalelor contribuţii la gradul de copigmentare. In sfîrşit, măsurătorile cinetice ale relaxării asupra sistemului malvină-rutin ilustrează într-un fel frapant micşorarea puternică a vitezei, determinată de un copigment bun la procesul de decolorare a pigmentului (hidratarea). S-a propus o metodă generală de determinare a constantelor de stabilitate a copigmentării, plecînd de la variaţia constantei cinetice aparente a hidratării (este de ordinul întîi) în funcţie de concentraţia de copigment.

DANGLES, O. , BROUILLARD, R., Can. J. Chem. **70**, nr.8, 1992, p.2174

D.B.

Compuşi ai azotului cu catenă deschisă. Studiul cinetic al hidrolizei 1-aril-3ariloximetil - 3-metiltriazinelor şi a triazinelor înrudite. S-au determinat cineticile hidrolizei unei serii de 1-aril - 3-ariloximetil-3-metiltriazine, ArN =N-NMeCH$_2$OAr' la pH variind între 2 şi 7,5. Reacţiile sînt urmărite cu ajutorul spectrelor de absorbţie UV ale triazinelor. Ariloximetiltriazinele se descompun mai lent la pH= 7,5 decît hidroximetiltriazinele, ArN=N-NMeCH$_2$OH, hidroliza fiind favorizată de prezenţa unei grupe atrăgătoare de electroni în Ar'.S-a dezvoltat un sistem tampon pe bază de alcool izopropilic în vederea ameliorării solubilităţii ariloximetiltriazinelor. Micşorînd pH-ul, rezultă o creştere a vitezei hidrolizei, iar în condiţii puternic acide, o grupă atrăgătoare de electroni în cadrul grupei Ar' încetineşte reacţia. Curba Hammett a constantei de viteză de pseudoordin întîi, k_{obs}, nu este o dreaptă, aceasta indicînd că două sau mai multe mecanisme au loc simultan şi că fiecare are contribuţia sa în funcţie de substituent. Curba k_{obs} =f[tampon] este o dreaptă, din panta curbei se determină constanta de viteză, k_b, pentru reacţia catalizată de către agentul de tamponare pentru fiecare substituent. Curba Hammett, k_b, funcţie de τ este liniară şi ρ = 0,55, sugerînd că reacţia catalizată de către agentul de tamponare implică o substituţie nucleofilă a grupei fenoxid de către anionul agentului de tamponare. O analiză mai aprofundată conduce la constanta de viteză a reacţiei în cataliză acidă, k_{H+} pentru fiecare substituent; acest component al reacţiei are $\rho<o$ şi această valoare este în acord cu mecanismul ce implică o protonare a oxigenului eteric. Postularea catalizei acide specifice ca o componentă a mecanismului de reacţie a fost confirmată prin observarea efectului izotopic în prezenţa unui solvent conţinînd deuteriu, $2,28>k_H/k_D>1,60$. Numai p-NO_2 şi p-CN feniloximetiltriazinele se descompun spontan.

VAUGHAN, K.; HOOPER, D.L.; MARCUS, P.M.; Can.J.Chem. **70**, nr.8, 1992, p.2224

D.B.

Ascorbatul: activitatea antioxidantă determinată în faza de hidrocarbură folosind săruri cuaternare de amoniu ca agenţi de transfer de fază. Prin agitarea ascorbatului de sodiu cu bromură de tetra n-butil amoniu într-un sistem cu două faze constînd dintr-una apoasă şi una organică, precum 1,1,2,2- tetracloroetan (TCE) sau clorobenzen, concentraţiile complexului de ascorbat, ce este transferat către faza organică, sînt utile pentru studierea antioxidantului în solvenţi nepolari. S-a determinat activitatea antioxidantă a ascorbatului astfel transferat prin măsurarea constantelor de viteză ale inhibării (k_{inh}) autooxidării stirenului iniţiată termic de către azobisizobutironitril (AIBN) la 30 °C. Constanta de inhibare pentru ascorbat în cazul autooxidării stirenului k_{ihn} =(9,63 ± 2,0) x$10^4 M^{-1}s^{-1}$ este mult mai mică decît cea găsită pentru palmitatul de 6-ascorbil pentru care k_{inh} =(110 ± 11) x $10^4 M^{-1}s^{-1}$ (în aceleaşi condiţii). Se discută diferenţele în funcţie de eficacităţile relative ale transferului atomului de hidrogen de la hidroxilul enolic din poziţia a doua a

ionului ascorbat în comparaţie cu transferul mai uşor din poziţia a treia a palmitatului de 6-ascorbil în mediu nepolar.

BARCLAY, L.R.C.; DAKIN, K.A.; ZAHALKA, H.A.; Can.J.Chem. 70, nr.8, 1992, p.2148.

D.B.

O nouă sinteză incluzînd sinteze asimetrice a compuşilor γ-hidroxicarbonilici α,β–nesaturaţi din enone cu omologarea carbonului. Reacţia carbonilului derivat din 1-cloroalchil aril sulfoxizi cu enone conduce la aducţi 1,2 cu randamente bune. Tratarea aductului cu benzentiolat de potasiu conduce la compuşi α-feniltio β,γ-nesaturaţi trecînd prin α,β-epoxi sulfoxid. Oxidarea sulfurii cu 2,1 echivalenţi de acid m -cloroperbenzoic conduce la un compus γ-fenilsulfinoxi carbonilic α,β-nesaturat trecînd prin sulfoxid-sulfinat. Sulfinatul este hidrolizat uşor cu soluţii apoase de hidroxid de potasiu rezultînd un compus γ-hidroxi carbonilic α,β-nesaturat cu bune randamente. Cînd se utilizează (-)-1- cloroalchil-p-tolil sulfoxid, optic activ, prin această metodă, se realizează sinteza unui compus γ-hidroxi carbonilic α,β-nesaturat optic activ cu randamente de la medii la mari. Un exemplu reprezentativ de sinteză de compus γ-hidroxi carbonilic α,β–nesaturat din cetone α,β–nesaturate îl constituie utilizarea ca reactanţi a 1-cloroheptil fenil sulfoxidului şi a 2-ciclohexan-1-onă. Carbonilul derivat din 1-cloroheptil fenil sulfoxid cu un uşor exces de diizopropilamidă-litiu(LDA) reacţionează cu 2-ciclohexen 1-onă rezultînd un amestec de doi diastereoizomeri ai aductului-1,2 cu un randament de 91%. Din punct de vedere stereochimic, atomul de carbon de care este legat atomul de clor este controlat complet de chiralitatea atomului de sulf, această reacţie conducînd numai la doi diastereoizomeri, deşi aductul are trei centri de chiralitate. Pentru a conduce la α,β-epoxi sulfoxid γ,δ–nesaturat, amestecul de diastereoizomeri ai aductului s-a tratat cu t-butoxid de potasiu în t-butanol la temperatura camerei.

SATOH T., s.a., Bull. Chem. Soc. Jpn. **65**, nr.11, 1992, p. 2966

D.B.

CHIMIE ANALITICĂ

Studierea cu ajutorul GPC a îmbătrînirii răşinilor rezolice fenolformaldehidice. GPC s-a utilizat pentru determinarea modificărilor maselor moleculare medii(MW) şi a distribuţiei masei moleculare (MWD) a răşinilor rezolice lichide fenolformaldehidice în timpul depozitării la 40, 20 şi 4 ^{o}C pînă la apariţia fracţiunilor insolubile în THF. S-a studiat efectul raportului molar al reactanţilor (Fo/Ph =2,5 sau 1,6), temperaturii de condensare (70 ^{o}C sau la temperatura de fierbere), a gradului de condensare (conţinutul de apă variază între 1 şi 20 ml). Rezistenţa la depozitare a răşinii la 40 ^{o}C este de 2 săptămîni , la 20 ^{o}C de 3 luni şi la 4 ^{o}C mai mult de 3 ani.

Sînt mai stabile răşinile preparate la raporturi molare Fo/Ph mai mici şi la temperaturi mai înalte. În cazul răşinilor preparate la raporturi molare Fo/Ph mai ridicate, modificările în timpul depozitării la toate temperaturile au loc la fracţiile cu MW ridicată şi MW scăzută, în timp ce în cazul răşinilor preparate la raporturi molare Fo/Ph scăzute, modificările la depozitare apar la fracţiunile cu MW mare. Cromatografia GPC relevă modificările structurale ale oligomerilor rezolici fenolformaldehidici în funcţie de condiţiile de preparare şi stocare. Sînt mai stabile răşinile obţinute la raporturi molare Fo/Ph mai mici şi la temperaturi de condensare mai mari. Un grad mai mare de condensare (spre exemplu, conţinut de apă mai mic al răşinii) nu reduce stabilitatea răşinii în timpul depozitării. Imbătrînirea răşinilor este un proces independent de condiţiile de sinteză a răşinii. S-au obţinut cromatograme identice atît pentru răşinile cu grad mai mare de condensare, cît şi pentru cele cu grad mai mic, după stocarea lor la 40^{0} C timp de 12 zile.

JASINKA, H., s.a., Polimery-Fworzywa Wielkoczastwczkowe, **31**, nr.1, 1993, p.20

D.B.

Studierea cineticii schimbului de fluorură cu ajutorul RMN -^{19}F în cazul complecşilor fluoruraţi de uraniu (VI). Spectrul RMN-^{19}F al soluţiei apoase de fluorură prezintă o lărgire la pH<7 datorită schimbului dintre F^- şi HF. Totuşi, pH-ul soluţiilor a fost menţinut la aproximativ 7,6 prin adăugarea de acid percloric în toate experimentele pentru a evita lărgirea datorită interacţiunii de mai sus. Hidroliza ionului de uraniu nu s-a observat în condiţiile de mai sus cu ajutorul spectrului de absorbţie UV-vizibil şi nici prin măsurători de RMN-^{19}F. Spectrul RMN -^{19}F al soluţiilor conţinînd 0,5 mol kg^{-1} F^-şi concentraţii diferite de UO_2^{2+} prezintă două picuri distincte. Semnalul din cîmpul mai slab devine mai mic cînd concentraţia de UO_2^{2+} se micşorează şi în final dispare în absenţa UO_2^{2+}. Totuşi, acest semnal în cîmp slab poate fi desemnat ca fiind datorat F^- coordinat în poziţiile ecuatoriale ale UO_2^{2+}, în timp ce semnalul din cîmp puternic ca fiind al F^- din volum. Modificarea importantă a deplasării chimice a semnalului F^- coordinat cu modificarea concentraţiei de uraniu poate fi atribuită schimbului cu F^- liber.

Raportul ariilor semnalelor RMN conduce la raportul concentraţiilor de F^- coordinat şi liber. Numărul mediu de coordinare este exprimat prin relaţia: $\bar{n} = [F^-]_{coord}/[UO_2^{2+}]_{total}$.

S-a determinat constanta de stabilitate a complecşilor $K_5=[UO_2^{2+}F_5^{3+}]/[UO_2F_4^{2-}][F^-]=1,31$ mol^{-1}kg.

Viteza schimbului de F^- între fluorura coordinată şi cea din volum s-a măsurat prin RMN-^{19}F şi s-a observat o constantă de viteză de ordinul întîi, $k_{obsd}=(k_4+k_5K_5[F^-])[F^-]/(1+k_5[F^-])$ unde

4 şi k_5 sînt constantele de viteză ale schimbului între F^- din volum şi cel coordinat din $UO_2F_4^{2-}$ şi respectiv $UO_2F_5^{3-}$.

HARADA, M, s.a., Bull.Chem. Soc.Jpn .**65**, nr.11, 1992, p.3022

D.B.

Determinarea spectrofotometrică a tricianatului în oxidarea sa cu iodat. S-a propus o metodă simplă ıtru determinarea tricianatului, bazată pe oxidarea cianatului la sulfat cu iodat în mediu de acid sulfuric ı măsurarea spectrofotometrică a iodului ca triiodură la ɔ0 nm, formată din excesul de iodat cu iodura ăugată.

xidarea completă a tiocianatului la sulfat folosind latul se realizează într-un mediu ce conţine cantităţi ferite de acid sulfuric la 30°C. Tiocianatul recţionează ı iodatul într-un raport molar de 1:1 în condiţiile ıtilizate aici. Metoda propusă este de aproximativ 20 de ori mai sensibilă decît metoda convenţională ce utilizează fierul (III) şi poate fi aplicată la determinarea tiocianatului prezent în concentraţii de 5,5 x 10^{-7} -5,2x 10^{-5} mol dm^{-3} (0,31-30,2 μg de SCN^- în 10 cm^3). Derivaţia de la standardul relativ este de 44% la o concentraţie de tiocianat de 3x10^{-5} mol dm^{-3} (17,4 mg SCH^- în 10 cm^3).

$$SCN^- + IO_3^- + H_2O \rightarrow SO_4^{2-} + HCN + I^- + H^+ \quad (1).$$

După reacţia completă a tiocianolatului cu iodatul , iodul, care se formează din excesul de iodat cu iodura adăugată, se măsoară spectrometric ca triiodură, metoda propusă conducînd la o dreaptă de calibrare cu o pantă negativă pentru creşterea concentraţiei de tiocianat. Panta negativă pentru concentraţii mai mari de tiocianat se atribuie oxidării incomplete a tiocianatului. Graficele de calibrare, atît cel pentru tiocianat cît şi cel pentru iodat, sînt paralele unul faţă de celălalt pînă la o concentraţie de tiocianat de 5,2 x 10^{-5} mol dm^{-3}, cînd coordonata pentru concentraţia molară de iodat este trasată în sens invers faţă de cea pentru tiocianat.

Viteza reacţiei (1) creşte odată cu mărirea concentraţiei de H_2SO_4; reacţia este completă după 90 min. Raportul stoichiometric în cazul oxidării tiocianatului cu iodat s-a investigat prin metoda variaţiilor continue. Rezultă că 1 mol de tiocianat reacţionează stoichiometric cu 1 mol de iodat. S-a studiat de asemenea efectul ionilor străini.

KOH,T., YONENMURA, Y., KANAI, H., Bull. Chem. Soc. Jpn., **65**, nr.11. 1992, p.3153.

D.B.

CHIMIE ANORGANICĂ

Complecşi pirozolaţi polinucleari ai cuprului. Structura cristalină şi moleculară a : $[Cu(tmpz)_3]$, $[Cu(3\text{-}Co_2dmpz)(tmpz)]_2Cu$ şi $Cu(4\text{-}Br\text{-}3\text{-}Co_2mepz)(4\text{-}BrdmpzH)_2{}_2$(unde mepz=metilpirazolat, dmpz=dimetilpirazolat şi tmpz=trimetilpirazolat) şi studierea susceptibilităţii magnetice a complecşilor dinucleari. Reacţia topiturii de trimetilpirazol (tmpzH) cu Cu metalic pulverizat în aer produce un amestec de complex trinuclear de Cu(I),$[Cu(tmpz)]_3$(I) şi complex trinuclear de cupru (I/II), $[Cu^{3-}CO_2(dmpz)(tmpzH)]_2$ $Cu(2^o)$ (în care dmpz este dimetilpirazolatul). Cristalele produsului (1°) sînt monoclinice, grupa spaţială P21/c cu a=8,403(3), b=22,453 (2) şi c= 11,362(2)A°, β =95,83° şi Z= 4. Cristalele produsului(2°) sînt triclinice, grupa spaţială P1 cu a=10,988 (3), b=11,009 (2) şi c= 6,457 (1) A°, α = 103,13(2), β= 103,02(2) şi γ= 108,70(2)° şi Z=1. Reacţia topiturii de 4-bromodimetilpirazol (4-BrdmpzH) cu Cu metalic pulverizat în aer conduce la complexul dinuclear al cuprului (II) $[Cu(4\text{-}Br\text{-}3\text{-}CO_2$ mepz)(4-BrdmpzH)$_2]_2$/(3), în care mepz este metilpirazolatul. Există două forme cristaline ale produsului (3°): (3a)-triclinică, grupa PI cu a= 10,152(3), b= 13,068(3) şi c=10,033(3) A, α = 112,38(2), β= 116,46(2) şi γ= 70,29(2) şi Z=1 şi (3b)- monoclinică, grupa C2/c cu a= 13,470(1), b= 16,005(2) şi c=20,174(1)A°; β = 98,142° (6) şi Z= 4. Studiile asupra susceptibilităţii magnetice asupra unui eşantion global de produs (3) (2,0-300K) relevă prezenţa unui cuplaj antiferomagnetic între centrii de Cu legaţi prin două puncte de pirazolat şi analizele datelor conforme cu modelul Heisenberg pentru perechile cuplate de ioni metalici cu S=1/2 conduc la o valoare de 75,4 cm^{-1} pentru constanta de cuplare, J. Structurile cristaline ale compuşilor (1°), (2°), (3a) şi (3b) sînt rezolvate prin metoda lui Patterson şi ele sînt perfecţionate prin metoda celor mai mici pătrate (matrice completă) pînă la valori finale ale lui R de 0,036, 0,056, 0,042 şi 0,042 şi pentru reflexii de 2265, 1764, 2011 şi 2575 cu I≥ 3 σ (I).

EHLERT, M.K.; s.a., Can.J. Chem. **70**, nr.8, 1992, p.2161

D.B.

Solidificarea ionului de iodură prin reacţia cu Bi_2O_3. α-Bi_2O_3 este o substanţa care candidează pentru imobilizarea iodului radioactiv. Se discută o metodă pentru îndepărtarea ionului de iodură radioactiv prin fixarea lui în interiorul α - Bi_5IO_7 prin reacţie directă cu α-Bi_2O_3; se prezintă de asemenea condiţiile experimentale sub care iodura apoasă reacţionează cu α-Bi_2O_3 în vederea formării α-Bi_5IO_7 într-o singură fază. α– Bi_2O_3 reacţionează cu iodura apoasă în soluţii de LiI, NaI, KI şi NH_4I. Deşi anterior s-a considerat concentraţia soluţiei apoase de iodură cel mai important factor în vederea formării unei singure faze de α– Bi_5IO_7, rezultatele prezente arată că acesta nu este un factor important. Faza unică de α– Bi_5IO_7

poate fi obţinută indiferent de concentraţia de iodură cînd raportul dintre numărul de molecule gram al oxidului de bismut şi numărul de ioni gram al iodurii radioactive variază de la 5:2 la 1:2 în cazul soluţiei de LiI, de la 4:1 la 1:2 pentru soluţia de NaI şi de la 4:1 la 1:4 în cazul soluţiei de KI. Reacţia în soluţia de NH_4I nu produce Bi_5IO_7 în fază singulară la nici un raport. Reacţia Bi_2O_3 cu ionul de iodură s-a studiat la concentraţii variind între 0,05 şi 4 mol dm^{-3} în soluţii de LiI, NaI, KI şi NH_4I. Concluziile experimentale sînt: temperatura de 50° C, masa probei de Bi_2O_3, 233 mg, volumul soluţiei 1000 µl şi timpul de reacţie, 96 h. Formarea Bi_5IO_7 are loc conform cu reacţia :

$$5Bi_2O_3 + 2I^- + H_2O \rightarrow 2Bi_5IO_7 + 2OH^-$$

În timpul primelor etape, Bi_5IO_7 format coexistă cu ionii de iodură nereacţionaţi. Cînd concentaţia de ioni de iodură este mai mare decît o anumită valoare, reacţia are loc conform cu :

$$4Bi_5IO_7 + 6I^- + 3H_2O \rightarrow 5Bi_4I_2O_5 + 6OH^-$$

sau

$$7Bi_5IO_7 + 8I^- + 4H_2O \rightarrow 5Bi_7I_3O_9 + 8OH^-$$

KODAMA, H., Bull. Chem. Soc. Jpn. vol. **65**, nr. 11, 1992, p.3011

D.B.

Izotermele la 75°C ale sistemelor ternare limitînd sistemul cuatenar reciproc: H^+, K^+, PO_4^{3-}, SO_4^{2-}, H_2O. Cele cinci izoterme ternare limitînd sistemul cuaternar menţionat în titlu au fost stabilite ca primă etapă în studierea acestui sistem la 75 °C şi 1 atm. Această temperatură a fost aleasă în vederea aplicării rezultatelor la fabricarea industrială a îngrăşămintelor fosfopotasice prin tratarea cu H_2SO_4 a minereului fosfatic pentru care temperatura optimă este de 70-80 °C. 1) Sistemul ternar reciproc anhidru H_2SO_4-H_3PO_4-K_2SO_4- K_3PO_4. Fazele solide : $KHSO_4$, KH_2PO_4 x $KHSO_4$, $KH_5(PO_4)_2$ şi o soluţie solidă de substituţie $K_8(H_2PO_4)_{1+x}(HSO_4)_{7-x}$, $0 \leq x \leq 1$, continuă între două compoziţii limită KH_2PO_4 x $7KHSO_4$ şi KH_2PO_4 x $3KHSO_4$ pentru care sînt date diagramele pulberilor. 2) Sistemele ternare K_3PO_4-H_3PO_4- H_2O. Fazele solide considerate sînt : $KH_5(PO_4)_2$, KH_2PO_4, $3K_2HPO_4 . KH_2PO_4 . 2H_2O$, K_2HPO_4 şi $K_3PO_4 . 3H_2O$. 3) Sistemul ternar K_2SO_4- H_2SO_4-H_2O. Fazele solide sînt: K_2SO_4, $K_2SO_4 . KHSO_4$, $K_2SO_4.7KHSO_4 . H_2O$ şi $KHSO_4$. S-a observat un fenomen de solubilitate retrogradă în funcţie de conţinutul de apă. 4) Sistemul ternar K_2SO_4-K_3PO_4-H_2O. Fazele solide considerate sînt:K_2SO_4 şi $K_3PO_4 . 3H_2O$. 5) Sistemul ternar H_3PO_4-H_2SO_4-H_2O este format numai dintr-o singură fază lichidă la 75 °C.

BOURGUIBA, N., JOUINI, T., Can. J. Chem. **70,** nr.8, 1992, p. 2197

D.B.

INGINERIE CHIMICĂ

Reacţii ale soluţiei apoase de glucoză peste catalizator solid acid, de tip zeolit Y la 110-160°C. S-au studiat reacţiile glucozei în prezenţa unui catalizator solid acid de tip zeolit Y pentru a se vedea dacă acest sistem heterogen poate să conducă la hidrocarburi oxigenate selectiv în cataliză acidă la temperaturi destul de scăzute. Soluţiile apoase de glucoză(12%(gr)) reacţionează cu pulberea de zeolit, HY într-un reactor cu funcţionare ciclică cu agitare bună la temperaturi ce variază de la 110° C la 160° C şi la concentraţii de catalizator cuprinse între 2g şi 20g/150ml.

Glucoza nereacţionată şi hidrocarbura oxigenată s-au analizat prin HPLC-în funcţie de timpul de reacţie (0-24 h) şi de condiţiile de reacţie. S-au obţinut conversii ale glucozei la 160° C după 8 h de reacţie. Energia de activare aparentă este de 23,25 ±0,40 kcal/mol. S-au identificat mai multe reacţii catalizate de acid, incluzînd: izomerizarea glucozei la fructoză, deshidratarea parţială a glucozei la 5-hidroximetil furfural (HMF), rehidratarea HMF la acid formic şi acid 4-oxopentanoic şi carbonizarea. S-au izolat prin cromatografie, de asemenea, polimeri ai HMF şi alte produse secundare în domeniu de eluţie a acizilor organici, aldehidelor, cetonelor cu masă moleculară mai mică. Randamentele mari în acizi organici faţă de HMF şi selectivitatea scăzută pentru HMF în volum obţinute în cazul acestei reacţii faţă de cele obţinute în cataliza omogenă acidă, sugerează posibilitatea unor reacţii cu sitare moleculară în interiorul zeolitului Y adăugat la reacţii, acestea avînd loc pe suprafaţa exterioară a particulei de zeolit Y.

LOURVANIJ, K., RORRER, G.L., Ind. Eng. Chem. Res. **32**, nr.1, 1993

D.B.

Schimbul ionic al aminoacizilor şi dipeptidelor pe răşini cationice cu grad variabil de reticulare. Transportul în interiorul particulei. Cinetica schimbului ionic al alaninei, acidului α-aminobutiric, leucinei, fenilalaninei, fenilalanilalaninei şi fenilalanilfenilalaninei în prezenţa răşinilor de polistiren sulfonat-divinilbenzen, avînd grad de reticulare ce variază de la 2% la 10%, s-a studiat în condiţii de desorbţie alcalină. Desorbţia într-un contactor cu strat subţire cu concentraţii de NaOH, ce variază de la 50 la 200 mM, apare în absenţa limitării la echilibru şi în absenţa rezistenţei transferului de masă exterior. În aceste condiţii, viteza de desorbţie este controlată de difuzia lentă a cationilor de amonoacizi sau peptide,

care este împiedicată puternic în ochiurile polimerului reticulat al răşinii. S-a găsit că valorile difuziunii pot fi calculate ca funcţii exponenţiale descrescătoare în raport cu gradul efectiv de reticulare al răşinii şi cu volumul molar aparent al soluţiilor ce difuzează. Coeficienţii de difuziune efectivă în interiorul particulei se obţin din măsurătorile desorbţiei alcaline şi astfel se obţine o simulare adecvată a vitezei de absorbţie a acestor substanţe dizolvate din soluţii acide. În timpul acestui proces, pentru soluţii de concentraţii moderate de NaOH, precum cele ce se pot utiliza în separările cromatografice, hidroxidul este exclus din matricea răşinii prin efectul Donnan şi nu există rezistenţe la transferul de masă extern. Coeficienţii de difuziune se determină prin măsurători experimentale realizate, în aceste condiţii, pentru diferite substanţe dizolvate şi grad diferit de reticulare. Coeficienţii de difuziune astfel obţinuţi pot fi utilizaţi cu succes în vederea determinării vitezei de absorbţie a solutului din soluţii acide. Rezultă că pentru fiecare răşină şi pentru fiecare aminoacid sau peptidă poate fi utilizată o singură valoare a difuziunii independentă de compoziţie, pentru a descrie în mod adecvat viteza de transport în interiorul particulei. S-a obţinut o ecuaţie ce corelează efectele dimensiunii moleculare a solutului şi reticularea răşinii asupra coeficienţilor de difuziune în cazul acestor răşini.

JONES, IDA L., CARTA, G., Ind.Eng.Chem.Res. **32**, nr.1, 1993, p.117

D.B.

Producerea siliconului policristalin din monosilan în strat fluidizat. Efectele gazului de diluare asupra conversiei şi asupra proprietăţilor produsului. S-a studiat piroliza monosilanului diluat cu argon, heliu sau hidrogen în strat fluidizat discontinuu în cuptorul electric, conţinînd o placă poroasă la baza grătarului. Cu temperatura maximă din strat luată ca temperatură reprezentativă, temperatura la care apare înfundarea descreşte în ordinea : H_2, Ar şi He. Din curba Arrhenius rezultă că pentru toate cele trei gaze de diluare, energia de activare aparentă este aproape egală cu energia de activare reală a reacţiei heterogene. Diferenţa dintre conversia în hidrogen şi conversia în Ar sau He s-a explicat cantitativ. Diferenţele în formarea fracţiei pure s-a atribuit inhibării efectului hidrogenului asupra vitezei de reacţie din fază gazoasă. Diferenţele dintre efectele argonului şi hidrogenului asupra morfologiei produsului, creşterii cristalului, dimensiunii particulei sau cristalitului s-au investigat cu ajutorul difracţiei razelor x, microscopiei electronice de transmisie şi SEM. Siliconul depozitat în hidrogen are o suprafaţă plană şi o creştere caracteristică. Diametrul particulelor primare este mult mai mare în hidrogen decît în Ar. Experimentele s-au realizat cu privire la depozitarea siliconului din monosilan în strat fluidizat folosind diferite gaze de diluare, în aceleaşi condiţii de reacţie şi fluidizare. Pentru aceeaşi temperatură reprezentativă în strat, conversia este aproximativ aceeaşi în heliu ca şi în argon, dar este mai mică în hidrogen. Conversia monosilanului, la care apare înfundarea, nu este mult diferită în Ar şi H_2. S-a dovedit că depozitarea este etapa determinantă de viteză

$SiH_4 \rightarrow Si + 2H_2$

monosilan

KOJIMA, T., MORISAWA, O, International Chemical Engineering, **32**, nr.4, 1992, p.767

D.B.

PETROCHIMIE

Conductivitatea termică a amestecurilor de hidrocarburi. O aproximare a perturbaţiei . Este prezentat un model în vederea prevederii conductivităţii termice a hidrocarburilor lichide şi a amestecurilor lor. Lichidul de referinţă este parafina lichidă pură la presiunea zero. Sînt adăugaţi trei factori diferiţi la model drept perturbaţie de la proprietatea fluidului de referinţă. Prima corecţie ţine cont de caracterul aromatic al lichidului, iar a doua corecţie ia în seamă efectul presiunii. Conductivitatea termică a amestecului este exprimată ca o funcţie de conductivitatea termică a fluidului pur plus un termen ce ţine cont de amestecare. Ultimul termen de corecţie se derivează teoretic pe baza aproximaţiei termodinamice.

Punctul de fierbere normal şi parametrul Watson sînt utilizaţi ca variabile de caracterizare. Conductivitatea termică a substanţelor pure poate fi determinată cu o eroare medie de sub 2% faţă de datele experimentale. De asemenea, erorile medii ale rezultatelor pentru amestecurile lichide au fost de aproximativ 3%. In cazul mai multor aplicări ale modelului la fracţiile petroliere şi la lichidele derivate din cărbuni s-au obţinut erori medii comparabile cu cele ale modelelor anterioare, de aproximativ 10%.

VÁSQUEZ, A., BRIANO, J.G., Ind. Eng. Chem. Res. 32, nr. 1, 1993, p.194

D.B

Activitatea umpluturilor în cauciucurile vulcanizate cu legături de reticulare neconvenţionale. La Institutul de Polimeri al Universităţii Tehnice din Lodz s-a formulat o ipoteză conform căreia efectul de întărire a umpluturii depinde nu numai de proprietăţile şi structura umpluturii, dar şi de mediul în care se face dispersia.

S-a studiat, pentru a verifica aceste ipoteze, comportamentul umpluturii (negru de fum N-550, silica precipitată, ZnO şi $CaCO_3$) din cauciucurile reticulate convenţional sau cu ajutorul unor substanţe ce formează agenţi de reticulare ionici sau complecşi. Obiectul de studiu a fost cauciucul etilenpropilenic (EPM) vulcanizat numai cu peroxid de dicumil (DCP), sau cu DCP în prezenţa maleatului de monoalil. S-a stabilit că în cazul vulcanizării cu peroxid se formează numai legături transversale C-C, în timp ce, dacă se adaugă şi maleat de monoalil, se formează două tipuri de legături de reticulare: legături trnaversale covalente C-C şi legături transversale ionice de tip cluster. S-a arătat că efectul de întărire este mai puternic în cazul umpluturilor prezente în cauciucurile vulcanizate ce conţin legături transversale ionice. Acest lucru este observabil, în special, în cazul umpluturilor cu

suprafaţă, avînd caracter bazic ($CaCO_3$ şi ZnO). Legături de reticulare de tip complex s-au obţinut acţionînd asupra cauciucului butadienacrilonitrilic (NBR) cu clorură de zinc. S-a stabilit că activitatea ZnO este mai mare în cazul cauciucurilor vulcanizate conţinînd $ZnCl_2$, în timp ce comportarea SiO_2 este mai puţin dependentă de structura legăturilor transversale, în ciuda efectului $ZnCl_2$ asupra interacţiunii dintre NBR şi SiO_2. Rezultatele obţinute confirmă ipotezele menţionate mai sus.

ZABORSKI, M., SLUSARSKI, L., Polimery-tworzywa wielkoczasteczkowe, 38, nr.1, 1993, p.26.

D.B

DIVERSE

Senzori optici: senzori pe bază de fibre optice. S-au dat cîteva indicaţii asupra principiilor senzorilor optici şi în particular asupra evoluţiei senzorilor pe bază de fibre optice şi despre tehnicile utilizate. Datorită caracteristicilor optice, fibrele pot fi utilizate cu excelente performanţe în vederea unor îmbunătăţiri tehnologice. Senzorii pe bază de fibre optice s-au descoperit recent (începînd cu 1980)şi au caracteristicile lor speciale. Ei prezintă unele avantaje faţă de senzorii tradiţionali precum: imunitate la cîmpuri electromagnetice, nu sînt sensibili din punct de vedere electric (la tensiune ridicată sau la efecte electrice parazite), posibilitatea unei benzi largi de lucru (400 MHz, 1,5 GHZ), absenţa unei radiaţii semnal în afara fibrei, greutate scăzută, dimensiuni mici, flexibilitate mare a configuraţiei geometrice, capacitate de funcţionare la temperaturi ridicate în mediu coroziv sau exploziv, sensibilitate mare şi nu au inerţie chimică. Un senzor pe bază de fibre optice este definit ca un sistem avînd una sau mai multe fibre capabile să transporte informaţia colectată între extremitatea fibrei şi exterior, sau codificînd optic informaţia în funcţie de cantitatea măsurată. In primul caz, fibrele sînt pasive: ele servesc numai la aducerea în lumină şi/sau la retransmiterea semnalului furnizat de un dispozitiv de măsură, ce funcţionează pe baza unor senzori extrinseci, iar în al doilea caz, ele sînt active: parametrul, ce se măsoară, acţionează direct sau indirect asupra fibrei ca rezultat al învelişului special din jurul senzorului intrinsec. În practică parametrul fizic, ce se măsoară, poate fi utilizat la modularea fie a intensităţii, fie a fazei undei electromagnetice transportate în fibră. Se dau cîteva exemple de senzori, care au fost deja utilizaţi, sau care sînt în curs de realizare. Se descriu tehnicile de multiplicare a senzorilor pe bază de fibre optice.

GOURE, J.P., Internat. Chem. Eng., **32**, nr.4, 1992., p.708

D.B

Modificarea α-chimotripsinei cu bromometilnaftil-cetonă şi comportarea grupelor raportoare în centrii activi. Reacţia α-chimotripsinei (ChT) cu bromometil 1-naftil cetonă (1-BNK) sau cu bromometil 2-naftil cetonă (2-BNK) are loc în centrul activ datorat inactivizării enzimei conform unei cinetici de ordinul doi. In plus faţă de aceasta, o comparaţie a spectrului de absorbţie a ChT modificată cu 2-BNK (2-BNK-ChT) cu cel al ChT native şi cu un model al bromurii de dimetil (2-naftoilmetil)sulfoniu (2-NSS) la pH scăzut relevă că agentul de alchilare, BNK, reacţionează cu metionina-192 pe ChT într-un raport stoichiometric 1:1. Existenţa grupelor raportate derivate din BNK la centrul activ al enzimei s-a dedus datorită observării: 1. benzilor pozitive de dicroism circular induse de aceste grupe; 2. a modificărilor pronunţate ale spectrului de absorbţie a ChT derivată cu 2-BNK în cazul denaturării enzimei alchilate cu clorhidrat de guanidină la pH =7,0. Plecînd de la dependenţa spectrului de absorbţie de pH a enzimelor modificate şi de la modelul sărurilor de sulfoniu, s-au determinat valorile pKa ale 1-BNK-ChT, 1-NSS, 2-BNK-ChT şi 2-NSS care sînt de: 6,6, 7,5, 5,2 şi respectiv 8,4 la 25 ± 1° C . Diferenţa mai mare între valorile pK_a ale 2-BNK-ChT şi 2-NSS (ΔpK_a=3,2) în comparaţie cu cea dintre valorile pK_a ale 1-BNK-ChT şi 1-NSS (ΔpK_a=0,9) se explică prin stabilizarea ilidei suspendate derivată a 2-BNK datorită interacţiei prin legături de hidrogen rigide, din punct de vedere al configuraţiei, dintre atomul de oxigen al carbonilului ilidei cu o încărcare negativă şi gruparea hidroxilserinică localizată lîngă centrul activ de legare al substratului, al ChT. Această interpretare se sprijină pe observarea efectelor solventului asupra spectrelor de absorbţie a compuşilor model, precum şi a efectelor pH-ului asupra activităţii remanente a enzimelor alchilate.

SAKURAI, T., ş.a, Bull. Chem. Soc. Jpn., **65**, nr.11, 1992, p.2948.

D.B

REVISTA DE CHIMIE

Redacţia: CHIMINFORM DATA S.A., Bucureşti, Calea Plevnei 139, sector VI, 77131, C.P. 12-202,
telefon 637 25 93 sau 637 65 00 int 21,
cont virament 301.45.07.01, cont valută 472101600680, B.C. Română, filiala sector VI
cod fiscal 434344
Grafica: C. Gherase; corectura: Amelia Constantinescu
Tehnoredactare computerizată : CHIMINFORM DATA S.A.

Abonamente şi comenzi din ţară şi străinătate se primesc pe adresa redacţiei

recenzii

FRANK N. KEMMER:
"The NALCO Water Handbook" Ediţia a 2-a, McGraw-Hill Book Company, 1988, 992 p.

De la apariţia primei ediţii a acestei cărţi, în 1979, frontierele cunoaşterii s-au extins şi au apărut noi tehnologii referitoare la probleme stringente, cum ar fi controlul poluării, managementul resurselor energetice, producerea apei pure cu utilizări în domenii variate.

Lucrarea, scrisă de specialişti de marcă sub coordonarea editorului F.N. Kemmer, expert, cu aproape o jumătate de secol de experienţă în domeniu şi sponsorizată de cea mai mare companie multinaţională specializată în tratarea apelor - NALCO Chemical Company - este o adevărată enciclopedie dedicată compusului chimic cel mai răspîndit de pe pămînt - apa.

Cele 46 de capitole ale lucrării sînt grupate în patru secţiuni principale : Natura apei, Operaţii unitare în tratarea apelor, Utilizările apei şi Tehnologii speciale pentru tratarea apelor.

Secţiunea întîi, Natura apei (existentă şi ca volum separat intitulat " Apa : solventul universal"), se referă la o serie de probleme generale referitoare la structura moleculei de apă, sursele şi resursele de apă, proprietăţile chimice ale apei pure, analizele de ape şi interpretarea acestora. Tot aici apare şi un capitol intitulat " Biologie acvatică " , capitol în care sînt tratate problemele legate de formele de viată existente în apă (bacterii, microorganisme, flora şi fauna acvatică) şi de modul în care substanţele contaminante influenţează viaţa acvatică.

Un alt capitol este dedicat substanţelor contaminante din apă, abundenţei acestora, precum şi metodelor de eliminare a acestora din ape.

Ultimul capitol al secţiunii prezintă principalele modalităţi de măsurare a debitelor de apă, de prelevare a probelor şi de analiză a acestora.

Secţiunea a doua, Operaţii unitare în tratarea apelor, care ocupă circa 1/3 din conţinutul lucrării, prezintă în 16 capitole principalele operaţii utilizate în prelucrarea diverselor tipuri de ape. Denumirea de " operaţii unitare", utilizată aici, are o accepţiune mai largă decît cea încetăţenită în ingineria chimică, întrucît pe lîngă operaţii ca : separarea lichid/solid, dezemulsionarea , adsorbţia, evaporarea, separarea prin membrane, întîlnim sub acest generic şi metode de tratare chimică a apelor (neutralizarea, oxidoreducerea, schimbul ionic), precum şi metodele biochimice (asimilarea biologică a substanţelor organice).

Oarecum forţat sînt tratate aici, în capitole separate, problemele legate de controlul proceselor de coroziune, de controlul depunerilor de cruste, precum şi de controlul activităţii microbiologice.

Pentru fiecare metodă de tratare sînt explicate principiile de bază şi sînt prezentate diversele variante la scară industrială. Aceste informaţii sînt completate cu un amplu material ilustrativ: tabele de date, grafice, diagrame, exemple de calcul (N.B. -demn de remarcat faptul că, în majoritatea cazurilor, sînt folosite în paralel ambele sisteme de unităţi de măsură, atît cel anglo-saxon, cît şi cel metric), scheme tehnologice, fotografii ale instalaţiilor şi utilajelor.

Secţiunea a treia, Utilizările apei, prezintă în zece capitole aranjate în ordine alfabetică rolul apei în diverse industrii : industria aluminiului, industria de automobile, industria chimică, industria alimentară, minerit, industria celulozei şi hîrtiei, prelucrarea petrolului, metalurgia feroasă, industria textilă. In fiecare capitol sînt prezentate schematic fluxurile tehnologice de fabricaţie, se evidenţiază rolurile apei în proces (materie primă, solvent), se prezintă consumurile de apă, un accent deosebit punîndu-se asupra apelor reziduale şi a modului de prelucrare a acestora de la ieşirea din procesul tehnologic şi pînă la deversarea în emisar.

Cel de-al unsprezecelea capitol al acestei secţiuni se referă la apa ca agent termic, iar următoarele trei capitole sînt consacrate respectiv tratării apei, care alimentează comunităţile urbane, tratării apelor municipale reziduale şi tratătii apelor cu utilizări nonindustriale (termoficare, aer condiţionat, apă potabilă).

Ultima secţiune a lucrării, Tehnologii speciale pentru tratarea apelor, se referă la o serie de probleme de maximă importanţă atît pentru industria chimică cît şi pentru alte domenii de bază, cum ar fi energetica, agricultura, extracţia petrolieră.

Primele două capitole ale acestei secţiuni prezintă detaliat aspecte referitoare la tratarea apelor de răcire şi la tratarea apelor de cazan. Cel de-al treilea capitol se referă la optimizarea tratării efluenţilor, în vederea atingerii nivelului calitativ cerut de o legislaţie din ce în ce mai restrictivă.

In următoarele capitole se prezintă tehologiile de spălare a gazelor în vederea purificării acestora, problemele legate de apa pentru irigaţii, tehnologii referitoare la apele utilizate în cîmpurile petroliere, tehnologii privind obţinerea apei ultrapure.

Capitolul 45 face o trecere în revistă a metodelor şi echipamentelor de dozare şi alimentare a chimicalelor utilizate la tratarea apelor, în timp ce ultimul capitol, al 46-lea, se referă la aburul energetic.

Folosind un limbaj accesibil, fără a face însă rabat la rigurozitatea ştiinţifică, lucrarea bogat ilustrată cu materiale auxiliare, este de un real folos celor care au nevoie de informaţii din domeniul tehnologiei apelor, fără a fi însă experţi în domeniul respectiv.

LUCIAN G. GAVRILĂ
Universitatea Bacău,
Facultatea de Inginerie

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖZPONT ÉS KÖNYVTÁR 1883 INFORMÁCIÓS

BUCURESTI
Sintofarm® S.A.

SINTOFARM S.A. is one of the most important enterprises in the field of fine and medium organic synthesis in Romania.

SINTOFARM S.A. is specialized in the synthesis of:

- Chemical Pharmaceutical Products-active matter and conditioned medicinal drugs.

- Organic Dyes-Direct Dyes, Acid Fast Dyes, Sulphur Dyes, Fat Soluble Dyes, Romexal® Dyes for Eloxated Aluminium.

- Optical Bleaching Agents for the textile, paper and detergent industries.
- Epoxy Resins-under trade name Dinox. ®
- Special Electroplating chemicals.

-Products for low temperature application insulation;
-Adhesives for plastics and glassware;

- Light Duty Liquid Concentrated Detergents for carpets and upholstery for cleaning and disinfection of hard surfaces.
- Auxiliaries for leather and textile industry.

Our Society wants to become a good partner, open to all kind of co-operation.

SINTOFARM S.A. is receptive to the requests and Suggestions of our partners.

SINTOFARM S.A.

Str. Ziduri Intre Vii, nr. 22

72293 BUCURESTI, 2

Tel : 635.05.40 / 635.02.40

Fax : 635.17.15

Tlx : 011580

PECO S.A.

DISTRIBUITOR AL PRODUSELOR PETROLIERE

1993 APR 29

Societăţile Comerciale" PECO" S.A. din întraga ţară desfăşoară o largă activitate de comercializare a PRODUSELOR PETROLIERE la INTERN prin depozite, prin tranzit şi staţii "PECO".

Societăţile Comerciale "PECO" S.A. oferă spre comercializare prin reţeauà proprie mărfuri şi produse de fabricaţie românească, din import sau preluate în consignaţie.

Societatea Comercială "TRANSPECO" S.A. oferă servicii de transport a produselor petroliere prin mijloace auto.

Societăţile Comerciale "PECO" S.A. efectuează diferite activităţi de servicii.

Societăţile Comerciale "PECO" S.A. sînt singurele societăţi autorizate să distribuie butelii (ambalaj) pentru aragaz.

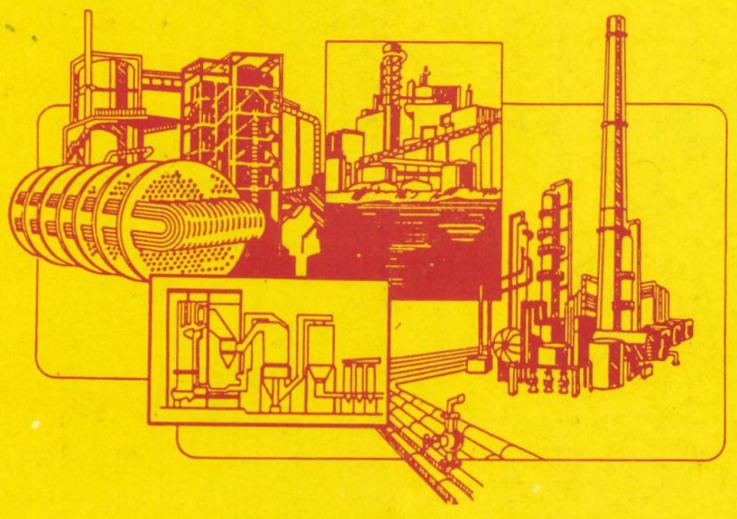
Societăţile Comerciale "PECO" S.A. prin secţia proprie de Cercetare şi Proiectare precum şi prin Centrul de Calcul execută studii şi proiecte în domeniile:

- depozite şi staţii pentru distribuţia produselor petroliere;
- gospodării de carburanţi şi lubrefianţi;
- construcţii şi amenajări spaţii comerciale, camping, parcări;
- STE -uri pentru locaţii de gestiune;
- studii pentru vînzări de active;
- consultanţă şi asistenţă tehnică de specialitate.

Telefon : 613 38 10
Telex : 10739 A
Fax : 613 59 15
613 31 12
615 23 65

E 1446

aprilie 1993, vol 44
Chem. Abs.
RCBUAU 44(4) - 1993



CHIMIE
PETROCHIMIE
INGINERIE CHIMICĂ
BIOTEHNOLOGIE
UTILAJ CHIMIC
MARKETING - MANAGEMENT
RECENZII

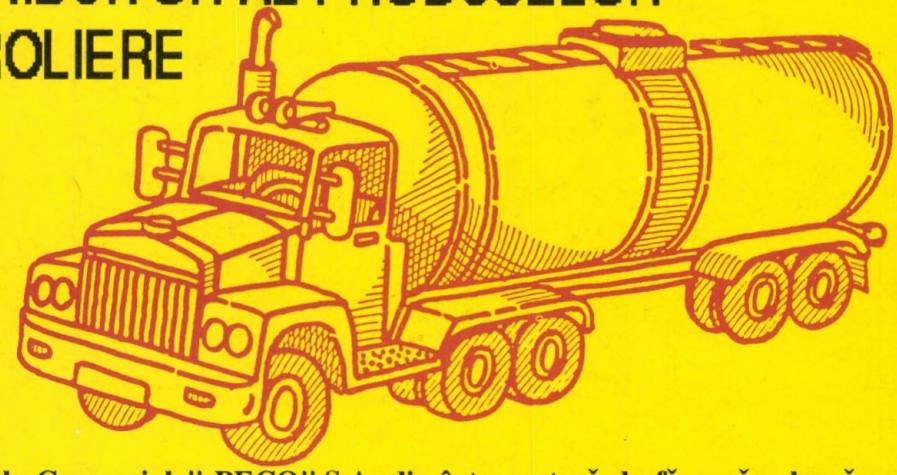
4 '93

REVISTA DE CHIMIE

FONDATA IN ANUL 1949

PECO S.A.

DISTRIBUITOR AL PRODUSELOR PETROLIERE



Societăţile Comerciale" PECO" S.A. din întraga ţară desfăşoară o largă activitate de comercializare a PRODUSELOR PETROLIERE la INTERN prin depozite, prin tranzit şi staţii "PECO".

Societăţile Comerciale "PECO" S.A. oferă spre comercializare prin reţeaua proprie mărfuri şi produse de fabricaţie românească, din import sau preluate în consignaţie.

Societatea Comercială "TRANSPECO" S.A. oferă servicii de transport a produselor petroliere prin mijloace auto.

Societăţile Comerciale "PECO" S.A. efectuează diferite activităţi de servicii.

Societăţile Comerciale "PECO" S.A. sînt singurele societăţi autorizate să distribuie butelii (ambalaj) pentru aragaz.

Societăţile Comerciale "PECO" S.A. prin secţia proprie de Cercetare şi Proiectare precum şi prin Centrul de Calcul execută studii şi proiecte în domeniile:

- depozite şi staţii pentru distribuţia produselor petroliere;
- gospodării de carburanţi şi lubrefianţi;
- construcţii şi amenajări spaţii comerciale, camping, parcări;
- STE -uri pentru locaţii de gestiune;
- studii pentru vînzări de active;
- consultanţă şi asistenţă tehnică de specialitate.

Telefon : 613 38 10
Telex : 10739 A
Fax : 613 59 15
613 31 12
615 23 65

MINISTERUL INDUSTRIEI
Departamentul Industriei Chimice şi Petrochimice

MINISTERUL CERCETĂRII ŞI TEHNOLOGIEI

REVISTA DE CHIMIE

Bucureşti ◆ România

aprilie 1993
vol. 44, pag. 301-412
Chem. Abs.:
RCBUAU 44(4)301-412(1993)
ISSN 0034-7752

COLEGIUL DE REDACŢIE

PETRU FILIP (preşedinte); MIRCEA TURTUREANU (vicepreşedinte)

ALEXANDRU T. BALABAN,FLORIN BADEA, EMIL G. BAIULESCU, GHEORGHE BRANIŞTE, MIRCEA GHEORGHIU,IONEL HAIDUC, VALERIU V. JINESCU, DUMITRU MARGHITA ADRIAN MĂGUREANU, MIHAI MĂRCEAN, MIHAI MOŢOIU, MIHAI PARASCHIV, OLIVIU POPA, IOAN PREJMEREANU, RODICA VÎLCU, RADU VLĂDEA, ION ZGÎIA, PAUL Gh. ZUGRĂVESCU

NELIA MIHĂILĂ(redactor şef); DOINA BARBOS(redactor de rubrică)

4

S.ROŞCA, D. SIMION şi S.ROŞCA	305-313	Complexarea stereoselectivă a compuşilor aromatici prochirali II . Inducţie asimetrică printr-un centru chiral situat în poziţia beta faţă de nucleul aromatic
S. PECINCU, V.ŢĂRANU şi M.SAVA	314-318	Cercetări privind sinteza răşinilor aminobismaleimidice
D.COSTACHE	319-322	Studiul cinetic al reacţiei Solocrom dark blue -apă oxigenată-fier
T.ONCESCU şi E.JURCONI	323-328	Mecanismul reacţiei de substituţie dintre $[Co(C_2O_4)_3]K_3$ şi dipiridil în soluţie apoasă
A.IOVI şi C.IOVI	329-333	Studii asupra procesului de obţinere a îngrăşămintelor complexe lichide cu microelemente
D.R.CRISTE, A.BERCARU şi Ş.SPIRIDON	334-337	Studiu comparativ a trei metode spectrometrice de determinare a fierului în probe de natură biologică
G.BEIZADEA şi O.IOACHIMESCU	338-345	Aplicaţii ale metodei potenţiostatice la studiul coroziunii galvanice a unor aliaje de aluminiu uzuale
G.SOARE şi V.COTÂRŢĂ	346-353	Modelarea transferului de masă în procesele electrochimice cu degajare de gaz la electrod
T.DOBRE	354-362	Consideraţii privind dimensionarea utilajelor tip autoclavă; particularizare pentru procese de obţinere a sulfului din suspensii
C.C.TACĂ şi C.V.JINESCU	363-367	Utilizarea recipientelor sferice cu dispozitive de amestecare în instalaţiile industriilor de proces
A.PAVEL	368-376	Filozofia securităţii tehnice în asigurarea calităţii mediului
		SCURTE COMUNICĂRI
R.VLĂDEA, M.ŞTEFĂNUŢ şi E.AMANATIDOU	377-379	Spargerea membranelor lichide de tip emulsie în cîmp electric
I.PREJMEREANU şi L.TAMAŞ	380-381	Albitori optici în inhibarea fotodegradării săpunului

Biotehnologie 382 • Conjunctură economică 397 • Cronică322,405 • Documentare 406 • Informaţii tehnico-ştiinţifice 400 • Marketing-Management 389 • Recenzii 367,376,381,309

MŰSZAKI INFORMÁCIÓS KÖZPONT ÉS KÖNYVTÁR 1883

CONTENTS

S. ROŞCA, D. SIMION, S. ROŞCA
Stereoselective Complexing of the Prochiral II Aromatic Compounds. Asymmetric Induction through a Chiral Centre in β - Position with Respect to the Aromatic Nucleus. 305

S. PECINCU, V. ŢĂRANU, M. SAVA
Research on the Amino - Bismaleimide Resins Synthesis. 314

D. COSTACHE
Kinetic Study of the Reaction Solocrom Dark Blue - Peroxide - Fe. 319

T. ONCESCU, E. JURCONI
The Mechanism of the Substitution Reaction between $[Co(CO_2O_4)_3]K_3$ and Dipirydyl, in Aqueous Solutions. 323

A. IOVI, C. IOVI
Study on the Production of Liquid Complex Fertilizers Including Microelements. 329

D.R. CRISTE, A. BERCARU, Ş. SPIRIDON
Comparative Study on Three Spectrometric Methods for Determining the Iron in Biological - Nature Samples. 334

G. BEIZADEA, O. IOACHIMESCU
Potentiostatic Method Application to the Galvanic Corrosion Study of Certain Usual Aluminium Alloys. 338

G. SOARE, V. COTÂRŢĂ
Mass Transfer Modelling in the Electrochemical Processes with Gas Release at the Electrode. 346

T. DOBRE
Consideration on the Autoclave - Type Equipment Sizing; Particularization for the Suspension Sulphur Production Processes. 354

C.C. TACĂ, C.V. JINESCU
Application of Spherical Receivers Provided with Mixing Devices in the Process Plants . 363

A. PAVEL
Technical Safety Philosophy in Securing the Environment Quality. 368

SHORT COMMUNICATIONS

R. VLĂDEA, M. ŞTEFĂNUŢ, E. AMANATIDOU
Emulsion - Type Liquid Membrane Breaking in an Electric Field. 377

I. PREJMEREANU, L. TAMAŞ
Optical Bleachers in Soap Photodegradation Inhibition. 380

The persons interested in getting in touch with the authors are invited to address to :
Revista de Chimie, R-77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr.139, C.P. 12-202, România

SOMMAIRE

S.ROŞCA, D.SIMION, S.ROŞCA
Complexation stéréosélective des composés aromatiques prochirales.II Induction asymétrique par un centre situé en position beta par rapport au noyau aromatique 305

S.PECINCU, V.TĂRANU, M.SAVA
Recherches concernant la synthèse des résines amino-bismaléimidiques 314

D.COSTACHE
Etude cinétique de la réaction Solocrom dark blue-eau oxygénée-fer 319

T.ONCESCU, E.JURCONI
Mécanisme de la réaction de substitution entre $[Co(C_2O_4)_3]K_3$ et dipyridil en solution aqueuse 323

A.IOVI, C.IOVI
Etudes concernant le processus d'obtention des engrais complexes liquides à microélementes 329

D.R.CRISTE, A.BERCARU, Ş.SPIRIDON
Etude comparative de trois méthodes spectrométriques de détermination du fer en essais de nature biologique 334

G.BEIZADEA, O.IOACHIMESCU
Application de la méthode potentiostatique à l' étude de la corrosion galvanique de quelques alliages d' aluminium usuels 338

G.SOARE, V.COTÂRȚĂ
Modelage du transfert de masse dans les processus électrochimiques à dégagement de gaz à l' électrode 346

T.DOBRE
Considération concernant la dimension des outillages type autoclave; un cas particulier pour les processus d' obtention du soufre des suspensions 354

C.C.TACĂ, C.V.JINESCU
Utilisation des récipientes sphériques à dispositifs de mélangeage dans les installations des industries de processus 363

A.PAVEL
Philosophie de la sécurité technique dans l' assurance de la qualité du milieu 368

BRÈVES COMMUNICATIONS

R.VLĂDEA, M.ȘTEFĂNUȚ, E.AMANATIDOU
Brisage des membranes liquides de type émulsion en champ électrique 377

I.PREJMEREANU, L.TAMAȘ
Agents optiques de blanchissement dans l inhibition de la photodégradation du savon 380

Les personnes désirantes se mettre en contact avec les auteurs sont invitées à s'addresser à:
Revista de Chimie, R-77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr.139, C.P. 12-202, România

INHALT

S.ROȘCA, D.SIMION, S.ROȘCA
Stereoselektive Komplexbildung der aromatischen, polykiralen Verbindungen.II. Asymmetrische Induktion durch ein in b-Lage im Verhältniss zum chromatischen Kern befindliches Kirales Zentrum 305

S.PECINCU, V.ȚĂRANU, M.SAVA
Forschungen betreffend die Synthese der aminobismaleimidischen Harze 314

D.COSTACHE
Kinetisches Studium betreffend die Solocrom dark-blue-Wasserstoffperoxyd-Eisen-Reaktion 319

T.ONCESCU, E.JURCONI
Mechanismus der Substitutionsreaktion zwischen $[Co(C_2O_4)_3]K_3$ und Dipyridil in Wasserlösung 323

A.IOVI, C.IOVI
Studium betreffenf den Prozess der Erhaltung der komplexen, flüssigen und mikrokomponenthaltigen Düngern 329

D.R.CRISTE, A.BERCARU, Ș.SPIRIDON
Vergleichsstudium betreffend drei spektrometrische Methoden welche zur Bestimmung der Eisens aus biologischen Proben dienen 334

G.BEIZADEA, O.IOACHIMESCU
Übertragung der potentialstatischen Methode auf das Studium der galvanischen Korrosion einiger normaler Aluminiumlegierungen 338

G.SOARE, V.COTÂRȚĂ
Modellierung der Massenübertragung in elektrochemischen Prozessen mit Gasabscheidung am Elektrode 346

T.DOBRE
Meinungen betreffend die Abmessungen der Ausrüstungen der Art Autoklav: Übertragung auf ein Prozess zur Erhaltung von Schwefel aus Niedsrschlägen 354

C.C.TACĂ, C.V.JINESCU
Anwendung der kugelförmigen Behälter mit Mischern in Anlagen der Prozessindustriezweige 363

A.PAVEL
Phylosophie der technischen Sicherheitsnormen im Bereich der Sicherung der Umweltsqualität 368

KURZBERICHTE

R.VLĂDEA, M.ŞTEFĂNUŢ, E.AMANATIDOU
Durchbruch der flüssigen Membranen der Art Emulsion in elektrischem Feld 377

I.PREJMEREANU, L.TAMAŞ
Optische Bleichmittel zur Hemmung des Photobbaus der Seife 380

Zwecks Kontaktaufnahme mit den Verfassern , wenden Sie sich bitte an :
Revista de Chimie, R-77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr.139, C.P. 12-202, România

СОДЕРЖАНИЕ

С.РОШКА,Д.СИМИОН,С.РОШКА
Стереоселективная комплексация ароматических прокиральных соединений.II.Асимметрическая индукция через киральный центр в положении бета от ароматического ядра 305

С.ПЕНИНКУ,В.Ц РАНУ,М.САВА
Исследование синтеза амино-бисмалеимидных смол 314

Д.КОСТАКЕ
Кинетическое исследование реакции Солохром-дарк-блу(тёмно-синий)-перекись водорода-железо 319

Т.ОНЧЕСКУ,Е.ДЖУРКОНИ
Механизм реакции субституции между $[Co(C_2O_4)_3]K_3$ и дипиридила в водном растворе 323

А.ЙОВУ,К.ЙОВУ
Исследование процесса получения комплексных жидких удобрений с микро лементами 329

Д.Р.КРИСТЕ,А.БЕРКАРУ,С.СПИРИДОН
Сравнительное исследование трёх спектрометрических определений железа в образцах биологического характера 334

Г.БЕИЗАДЕА,О.ЙОАКИМЕСКУ
Отображение потенциостатического метода в изучении гальванокоррозии некоторых ходовых сплавов алюминия 338

Г.СОАРЕ,В.КОТЫРЦ
Моделирование массообмена в лектрохимических процессах с газовыделением у лектрода 346

Т.ДОБРЕ
Рассмотрение размеров оборудований автоклавированного типа: своеобразие для процессов получения серы из суспензий 354

К.К.ТАК ,К.В.ЖИНЕСКУ
Употребление сферических резервуаров с мешалками в устройствах процесных промышленностей 363

А.ПАВЕЛ
Философия технической безопасности в обеспечении качества среды 368

КРАТКИЕ СООбЩЕНИЯ

Р.ВЛ ДЯ,М.ШТЕФ НУЦ,Е.АМАНАТИДУ
Прорыв жидких мембран типа мульсии в лектрическом поле 377

И.ПРЕЖМЕРЯНУ,Л.ТАМАШ
Оптические разбелители в ингибировании фотодеградации мыла 380

Желающие вступить в переписку с авторами могут обращаться по следующему адресу : Revista de Chimie, R-77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12-202

SÂNZIANA ROŞCA
DAN SIMION
SORIN ROŞCA

Complexarea stereoselectivă a compuşilor aromatici prochirali.

II. Inducţie asimetrică printr-un centru chiral situat în poziţia beta faţă de nucleul aromatic

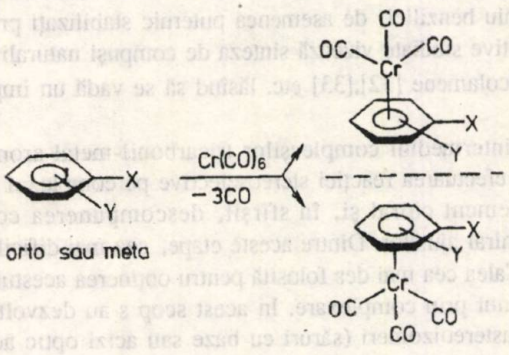
C.Z.: 547. 52

The diastereoselective complexation of some prochiral arenes possessing a chiral center in beta position with respect to substituted benzene ring is reported.
The arene subjected to complexation were chiral O- and respectively N- alkylated derivates of o-cresol and o-toluidine.
Depending on the structure of the asymmetric beta carbon atom, a diastereomeric excess of 30 - 70% was obtained. The best selectivities were obtained by the complexation of 2-cresoxypropanoic acid(d.e. 70%) and their cyclization product (d.e. 62%), due to the rigid structure of a system.

Intre metodele de sinteză asimetrică elaborate în ultimii ani, cele bazate pe reacţii ale complecşilor tricarbonil-metal-aromatici ocupă un loc important şi în plină dezvoltare. Perspectiva ca această clasă de compuşi să constituie o categorie importantă de sintoni pentru reacţii enantioselective decurge din convergenţa cîtorva proprietăţi structurale, stereochimice şi de reactivitate pe care le prezintă şi anume:

1. Complecşii tricarbonil-metal-aromatici *orto* (sau *meta*) disubstituiţi cu substituenţi diferiţi sînt chirali; prin complexare, planul de simetrie caracteristic sistemelor aromatice, plane, este înlocuit cu un plan de chiralitate.

Această prevedere teoretică a fost confirmată experimental prin numeroase scindări în enantiomeri ale unor complecşi cu astfel de structuri (schema 1), între primele fiind cele ale complecşilor acizilor *o-* şi *m*-metoxibenzoic [2], *o*-şi *m*-toluidina [3] şi a unor derivaţi de naftalină monosubstituiţi [3],[4].

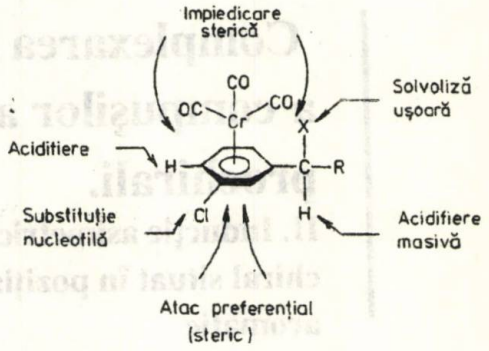


X	Y	Ref.
OCH_3	COOH	[2]
CH_3	NH_2	[3]

Schema 1

Nota I a apărut în Rev. Roum. Chim., 37, 1992

Ing. SÂNZIANA ROŞCA, ing. DAN SIMION şi prof. dr.ing. SORIN ROŞCA, Universitatea Politehnică - Bucureşti, Facultatea de Chimie Industrială.



Schema 2

2. Complecşii tricarbonil-metal-aromatici prezintă o particularitate sterică remarcabilă: una din feţele nucleului aromatic este puternic ecranată steric de restul metal-tricarbonil făcînd astfel ca atacul unui reactant asupra nucleului complexat sau asupra poziţiilor din vecinătatea acestuia să decurgă aproape exclusiv pe o singură parte (cea degajată steric). De aici decurge o importantă stereoselectivitate a reacţiilor care au loc la complecşi (schema 2) [5].

3. Reactivitatea complecşilor este adeseori mult modificată faţă de cea a compuşilor aromatici necomplexaţi corespunzători. Interesant este faptul că se înregistrează aproape fără excepţie creşteri (uneori masive) de reactivitate prin complexare. Acesta este cazul atît pentru reacţii în care se produce un aport de electroni în starea de tranziţie (adiţii şi substituţii nucleofile, formare de carbanioni) cît şi în cele care implică un deficit de electroni în etapele cheie (de exemplu solvolize SN_1 la derivaţi benzilici) aşa cum se arată în schema 2 [5]. Asupra acestor aspecte de reactivitate există în prezent o literatură originală deosebit de vastă, precum şi valoroase lucrări de ansamblu recente, [5] -[8].

4. In sfîrşit, o altă calitate importantă a complecşilor tricarbonil-metal-aromatici o constituie uşoara lor preparare prin metode variate, între care principala cale rămîne reacţia directă a compuşilor aromatici cu hexacarbonil de crom, ilustrată în schema 1. Interesant este şi faptul că recuperarea compuşilor aromatici din complecşi se realizează foarte uşor, prin metode blînde şi cu randament cantitativ [5] -[8].

Toate aceste calităţi ale complecşilor tricarbonil-metal-aromatici fac ca utilizarea lor în sinteza asimetrică să progreseze rapid, fapt atestat şi de prima lucrare de ansamblu apărută în acest domeniu, [9].

Sînt cunoscute în prezent numeroase reacţii enantioselective efectuate pe complecşi tricarbonil-metal-aromatici. Intre acestea menţionăm: reacţia de adiţie nucleofilă la esteri [10] - [13], sau la compuşi carbonilici (indanone [14] -[16], tetralone [17] -[19], aldehide [20] -[23]) ducînd la alcooli; obţinerea de amine din compuşi carbonilici [23]; reacţii Darzens [24]; funcţionalizare benzilică prin intermediul carbanionilor stabilizaţi în sistemele complexate [25] - [26]; funcţionalizare în poziţia beta faţă de nucleul complexat la indanone şi tetralone [27]-[28]; reacţii enantioselective ale alcoolilor benzilici-complexaţi în mediu acid şi decurgînd prin ioni de carbeniu benzilici, de asemenea puternic stabilizaţi prin complexare [29]. O bună parte din reacţiile enantioselective studiate vizează sinteza de compuşi naturali: oxirani [24], acorenonă [30], benzoazepină [31], hidroxicolamene [32],[33] etc. lăsînd să se vadă un important interes pentru folosirea complecşilor în acest scop.

Realizarea unei sinteze asimetrice prin intermediul complecşilor tricarbonil-metal-aromatici implică succesiv obţinerea complexului optic activ, efectuarea reacţiei stereoselective pe complexul optic activ cu introducerea enantioselectivă a noului element chiral şi, în sfîrşit, descompunerea complexului şi îndepărtarea pe această cale a elementului chiral ajutător. Dintre aceste etape, cea mai dificilă este în mod obişnuit obţinerea complexului optic activ. Calea cea mai des folosită pentru obţinerea acestuia o constituie scindarea în enantiomeri a racemicului obţinut prin complexare. In acest scop s-au dezvoltat numeroase tehnici bazate pe formare şi separare de diastereoizomeri (săruri cu baze sau acizi optic activi, derivaţi funcţionali, [34], [35]) metode cromatografice [36], sau metode cinetice bazate pe procese biochimice [37] - [39]. Aceste procedee prezintă însă dezavantajul de a fi laborioase şi mai ales, de a conduce la randamente scăzute prin pierderea a cel puţin 50% din material, cît reprezintă enantiomerul nefolositor.

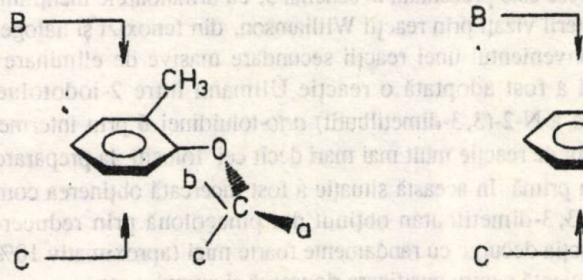
Intr-o lucrare anterioară[1], s-a arătat că în condiţiile existenţei unui centru chiral (atom de carbon asimetric) situat în poziţia alfa faţă de nucleul aromatic, complexarea prin reacţie directă cu hexacarbonil de crom, decurge stereoselectiv.

In cazul substraturilor de tipul 2, 5-dimetilfenil-alchil carboinoli diastereoselectivitatea reacţiei variază între 12 - 96% în funcţie de natura radicalilor alchil.

In această lucrare se propune să se examineze diastereoselectivitatea la complexarea unor substraturi avînd un centru chiral în poziţia beta faţă de nucleul aromatic.

Alegerea ,sinteza şi caracterizarea spectrală ^{1}H-RMN a substraturilor

Sistemele adoptate pentru acest tip de inducţie asimetrică la complexare au cuprins derivaţi O- şi respectiv N-alchilaţi ai *o*-crezolului şi *o*-toluidinei. Atomul de carbon prin care este legată gruparea alchil este asimetric, constituind centrul de chiralitate folosit pentru inducţie:



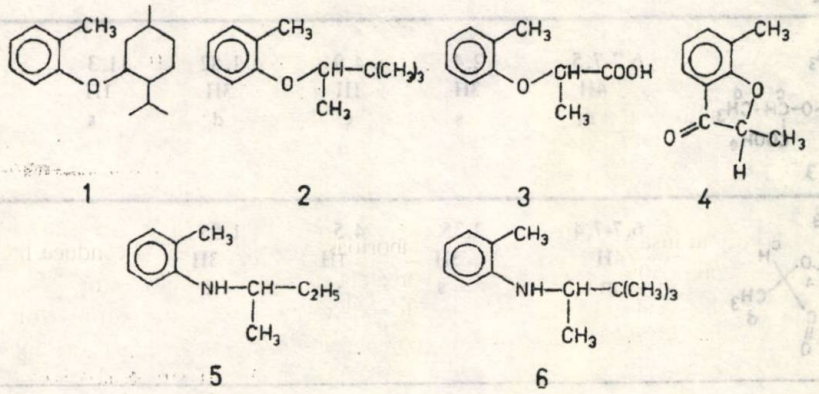
Alegerea s-a oprit asupra acestor clase de compuşi deoarece conformaţiile preferenţiale figurate mai sus pot fi deduse din următoarele considerente:

- sistemul C_{AR} -O-C (sau C_{AR} -N-C) este coplanar cu nucleul aromatic (conjugare p- π);
- substituenţii voluminoşi din acelaşi plan vor tinde să ocupe poziţii îndepărtate, corespunzătoare unor conformaţii *anti* (CH_3 şi C_{abc} ; Ar şi a).

O consecinţă a acestor conformaţii preferenţiale o constituie neechivalenţa feţelor nucleului aromatic datorită ecranării sterice diferite prin substituenţii *b*, *c* : dacă volumul acestora variază în ordinea $b > c$ este de aşteptat ca reacţia de complexare să decurgă preferenţial dinspre faţa *c* conducînd la un exces din diastereoizomerului corespunzător (C).

Substraturile alese pentru complexare, din categoriile menţionate mai sus, au structurile **1 - 6**. La alegerea acestor substanţe s-a avut în vedere următoarele:

- In toate cazurile substituentul din nucleu situat în *orto* este grupa metil, un element structural fără afinitate importantă faţă de substituenţii centrului de chiralitate şi deci cu tendinţa de a se situa la distanţa cea mai mare faţă de aceştia.
- In compusul **1** centrul de chiralitate este furnizat de scheletul de mentil care a dat rezultate bune şi în alte încercări de inducţie asimetrică şi care, de loc neglijabil, este furnizat de o materie primă ieftină şi la îndemînă (mentol).



- Compusul **2** oferă posibilitatea unei anticipări de conformaţie fără echivoc datorită diferenţei clare de dimensiuni a celor trei substituenţi (H, CH_3, *t*-Bu).

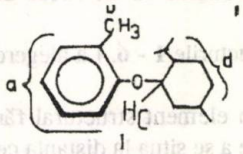
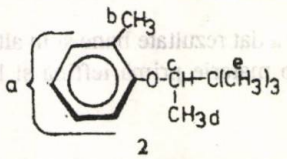
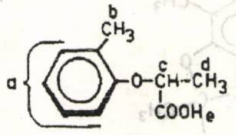
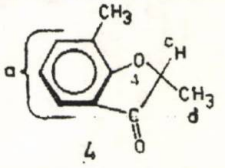
- Compuşii **3** şi **4** permit o aprofundare interesantă a analizei conformaţionale: pornind de la aceeaşi configuraţie a atomului de carbon asimetric sînt de aşteptat efecte diferite în cazul **3** faţă de **4** deoarece pentru **3** conformaţia cea mai probabilă pare a fi cea în care se formează o legătură de hidrogen intramoleculară. In aceste condiţii, faţa cea mai degajată steric este cea superioară, în timp ce prin ciclizarea acidului cu aceeaşi configuraţie se obţine compusul **4** la care cea mai degajată este faţa inferioară. Dacă acest raţionament este corect, este de aşteptat să se obţină preferenţial complecşi cu configuraţii opuse.
Compuşii **5** şi **6** oferă o bună bază de comparare a influenţei dimensiunii substituenţilor (comparaţie directă etil- *t*-butil).

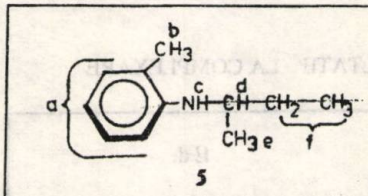
Sinteza compuşilor cu structurile alese este prezentată în schema 3, cu următoarele menţiuni:
Incercările de a sintetiza aril-alchil-eterii vizaţi prin reacţii Williamson, din fenoxizi şi halogenurile de alchil corespunzătoare, s-au lovit de inconvenientul unei reacţii secundare masive de eliminare de hidracid şi formare de alchene. In consecinţă a fost adoptată o reacţie Ullmann între 2-iodotoluen şi alcoxizii corespunzători. Incercarea de sinteză a N-2-(3,3-dimetilbutil)-*orto*-toluidinei **6** prin intermediul unei baze Schiff nu a dat rezultate: chiar la timpi de reacţie mult mai mari decît cei folosiţi la prepararea analogului **5** a fost recuperată, invariabil, materia primă. In această situaţie a fost încercată obţinerea compusului **6** prin alchilarea o-toluidinei cu 2-bromo-3,3-dimetilbutan obţinut din pinacolonă prin reducere şi tratare cu bromură de fosfor. Şi în acest caz reacţia decurge cu randamente foarte mici (aproximativ 10%) cantitatea de produs alchilat fiind din păcate insuficientă pentru purificare riguroasă şi complexare.

Structura şi puritatea compuşilor **1 - 6** este confirmată de spectrele 1H-RMN, atribuţiile semnalelor fiind consemnate în tabelul 1.

Tabelul 1

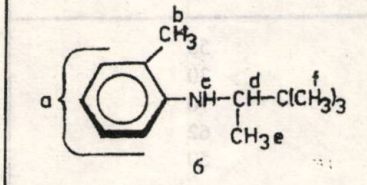
DATE SPECTRALE ^{1}H -RMN ALE COMPUŞILOR AROMATICI SUPUŞI COMPLEXĂRII

Structura (nr.)	Semnale ^{1}H-RMN - deplasare chimică (δ, ppm. TMS) - număr protoni - multiplicitate					
	a	b	c	d	e	f
 1	6,5-7,3 4H m	2,15 3H s	4,00 1H m	0,65-1,9 18H m	- - -	- - -
 2	6,6-7,3 4H m	2,25 3H s	4,00 1H c	1,1 3H d	0,9 9H s	-
 3	6,7-7,5 4H m	2,4 3H s	4,9 1H c	1,82 3H d	11,3 1H s	
 4	6,7-7,4 4H m	2,35 3H s	4,5 1H c	1,55 3H d	-	-



6,3 - 7,2	2,06	3,3	3,3	1,1	0,9 - 1,6
4H	3H	1H	1H	3H	5H
m	s	d	sextet	d	m

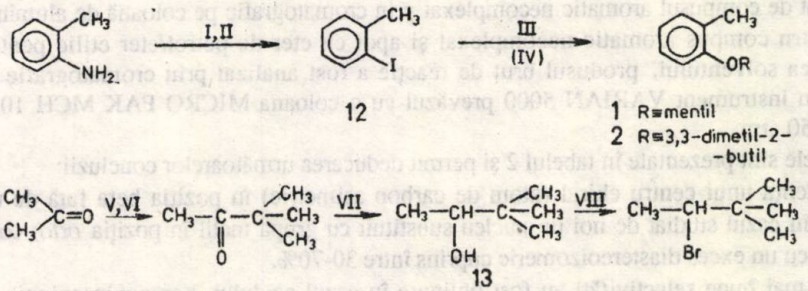
5



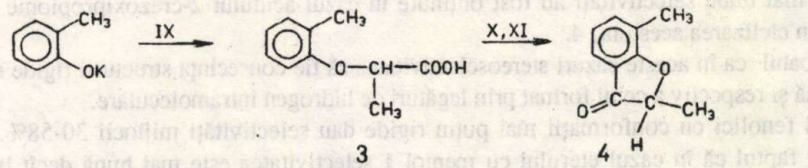
6,2 - 7,3	2,1	3,3	3,2	0,9 - 1,3	0,9 - 1,3
4H	3H	1H	1H	3H +	9H
m	s	d	m	m	m

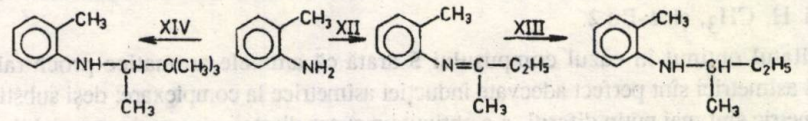
6

* adaus D_2O



1 R=mentil
2 R=3,3-dimetil-2-butil



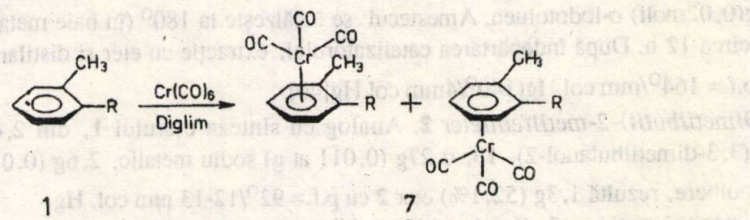


I: $NaNO_2$ / HCl ; II: KI ; III : Mentol / Na ; IV : $CH_3-CH(OH)C(CH_3)_3$ / Na ; V : Mg / Hg ;
VI : H_2SO_4 ; VII : $LiAlH_4$; VIII : PBr_3 ; IX : $ClCH(CH_3)COOH$; X : $SOCl_2$; XI : $AlCl_3$;
XII : MeCOEt ; XIII : Zn / AcOH ; XIV : $CH_3CH(Br)C(CH_3)_3$

Schema 3

Rezultate şi discuţii

Formarea complecşilor tricarbonil-metal-aromatici ai substraturilor sintetizate s-a realizat prin reacţia directă cu hexacarbonil de crom în condiţiile descrise anterior [1].



1 2 3 4 5 — 7 8 9 10 11

Schema 4

Tabelul 2

COMPOZIŢIA (IN DIASTEREOIZOMERI) AMESTECURILOR REZULTATE LA COMPLEXARE

Substrat	Complex	Conţinut în diastereoizomeri		E.d.
		B%	C%	%
1	7	21	79	58
2	8	35	65	30
3	9	15	85	70
4	10	19	81	62
5	11	25	75	50

După efectuarea complexării , solventul a fost îndepărtat prin evaporare sub presiune redusă. Complexul a fost separat de compusul aromatic necomplexat prin cromatografie pe coloană de alumină (eluare cu eter de petrol pentru compus aromatic necomplexat şi apoi cu eter de petrol/eter etilic pentru complex). După îndepărtarea solventului, produsul brut de reacţie a fost analizat prin cromatografie de lichide (HPLC) folosind un instrument VARIAN 5000 prevăzut cu o coloana MICRO PAK MCH 10. Solvent: metanol; presiune 150 atm.

Rezultatele sînt prezentate în tabelul 2 şi permit deducerea următoarelor concluzii:

1. Existenţa unui centru chiral (atom de carbon asimetric) în poziţia beta faţă de un nucleu aromatic prochiral (în cazul studiat de noi un nucleu substituit cu grupa metil în poziţia *orto*) conduce la o inducţie asimetrică cu un exces diastereoizomeric cuprins între 30-70%.

2. Cele mai bune selectivităţi au fost obţinute în cazul acidului 2-crezoxipropionic **3** şi al compusului rezultat prin ciclizarea acestuia, **4.**

Este probabil ca în aceste cazuri stereoselectivitatea să fie consecinţa structurii rigide a sistemului biciclic de cumarină şi respectiv a celui format prin legături de hidrogen intramoleculare.

3. Eterii fenolici cu conformaţii mai puţin rigide dau selectivităţi mijlocii 30-58%. Este interesant de observat şi faptul că în cazul eterului cu mentol **1** selectivitatea este mai bună decît la sistemul avînd ca substituenţi H, CH_3, şi *t*-Bu **2**.

4. Rezultatul obţinut în cazul compusului **5** arată că aminele aromatice prochirale N-substituite cu substituenţi asimetrici sînt perfect adecvate inducţiei asimetrice la complexare: deşi substituenţii la atomul de carbon asimetric sînt mai puţin diferiţi, s-a obţinut un exces diastereoizomeric apreciabil.

Incercări viitoare vor arăta desigur posibilităţi de creştere a acestei selectivităţi, în primul rînd prin reinvestigarea sistemului **6**.

Partea experimentală

Aspecte generale privind partea experimentală sînt cele descrise anterior [1].

2- Metilfenil-mentileter **1** este preparat din *o*-iodotoluen **12** şi mentoxid de sodiu, printr-o reacţie de tip Ullmann.

Mentoxidul de sodiu se prepară prin încălzirea a 6,3g (0,04moli) mentol şi 0,46g(0,02 at.gram) sodiu pînă la completa reacţie a sodiului. Peste acest amestec se adaugă aproximativ 0,1g Cu pulbere şi se picură sub agitare 4,5g(0,02moli) *o*-iodotoluen. Amestecul se încălzeşte la 180° (în baie metalică) temperatură la care se menţine circa 12 h. După îndepărtarea catalizatorului, extracţie cu eter şi distilare, se obţine 2,5g (40%) eterul **1** cu p.f.= 164°/mm col.Hg(140°/4mm col.Hg[40].

2 (3,3-Dimetilbutil)-2-metilfenileter **2**. Analog cu sinteza eterului **1**, din 2,4g (0,023 moli) alcool pinacolinic (3,3-dimetilbutanol-2), **13**, 0,27g (0,011 at g) sodiu metalic, 2,6g (0,012 moli) *o*-iodotoluen şi 0,1g cupru pulbere, rezultă 1,3g (52,1%) eter **2** cu p.f.= 92°/12-13 mm col. Hg.

Acidul 2-crezoxipropionic **3**. O soluţie formată din 6,2g (0,11 moli) hidroxid de potasiu în 35 ml apă, 5,4g (0,05 moli) o-crezol şi 5,4g (0,05 moli) acid 2-cloropropionic se încălzesc în vas deschis pînă aproape la sec. Amestecul rămas se toarnă în apă, se acidulează cu HCl (*p*H acid, Congo) şi se antrenează cu vapori de apă.

Antrenatul se extrage cu eter etilic, de 3 ori cîte 10 ml, straturile eterice reunite se usucă pe $MgSO_4$ şi se evaporă solventul. Reziduul rămas cristalizează la răcire, iar după recristalizare din benzen se obţin 7,2g (80%) cristale albe cu p.t.= 92° ($92-93^{o}$ [41]).

3-Oxi-2, 7-dimetilcumaran **4**, se obţine printr-o reacţie de ciclizare Friedel-Crafts din clorura acidă a acidului 2-crezoxipropionic (2,5g; 0,013 moli) peste care se adaugă în picături, cu răcire ocazională, clorura de tionil (1,6g; 0,14 moli) timp de 30 min. Amestecul se lasă peste noapte, se distilă la presiune normală clorura de tionil în exces şi apoi, la presiune redusă, reziduul. Se obţine 1,8g (65%) clorură acidă

(p.f. = 104°/10 mm col. Hg) care se dizolvă în 5 ml 1,2-dicloroetan şi se picură peste o suspensie de 1,7g (0,012 moli) $AlCl_3$ cu agitare şi răcire exterioară cu gheaţă.

Amestecul lăsat peste noapte, se descompune prin turnare în apă cu gheaţă. Se separă stratul organic, se spală cu apă, NaOH 5% şi apoi din nou cu apă; se usucă pe K_2CO_3 şi se distilă. Se obţin 1g (74%0 3-oxi-2,7-dimetilcumarcan, p.t.= 65° (68° [42]).

N-2-Butil-o-toluidină **5**. Un amestec de *o*-toluidină (5,6g; 0,052 moli) metiletilcetonă (10g; 0,138 moli) amalgam de zinc (51g) şi acid acetic glacial (102 ml) se refluxează timp de 24 h. Se îndepărtează prin filtrare catalizatorul, filtratul se alcalinizează cu NaOH pînă la *p*H 10-11 şi se supune unei extracţii continue cu eter etilic. Extractul eteric, după uscare, se evaporă şi se distilă fracţionat la presiune redusă. Se culege fracţia cu p.f.=115°/3 mm col.Hg ce conţine 3,3 g (40%) N-2-butil-*o*-toluidină [43]. Amalgamul de zinc a fost preparat prin tratarea zincului (51g) cu o soluţie de $HgCl_2$ (51g) dizolvată în apă şi HCl concentrat (2,5 ml) şi agitare timp de 15 min. Se decantează stratul apos şi amalgamul obţinut se utilizează imediat.

N-2(3, 3-Dimetilbutil)-o-toluidină **6**. Urmînd aceeaşi metodă ca pentru amina precedentă **5**, din o-toluidină şi metil-2-butilcetonă sinteza nu a dat rezultate satisfăcătoare.

S-a încercat metoda directă prin alchilare cu brom-derivat; astfel un amestec de 3,3-dimetil-2-bromobutan (3,5g; 0,021 moli) şi *o*-toluidină (2,1g; 0,02 moli) se încălzesc la reflux timp de 12 h. Precipită bromhidratul aminei care se alchilează cu NaOH 10% şi se extrage cu eter etilic amina liberă. Prin distilare fracţionată rezultă compusul **6**, (1,4g; 38%) cu p.f.= 127°/12 mm col.Hg.

Complecşii tricarbonil-crom-aromatici ai substraturilor **1-5, 7-11**, au fost obţinuţi prin procedura descrisă în literatură [44]. Intr-un balon cu capacitate de 50 ml se încălzeşte la reflux (temperatura 170-180°C în baia de metal) un amestec format din 1,1g (5 mmoli) hexacarbonil de crom şi 5 mmoli din substratul care urmează a fi complexat, dizolvat în 15 ml diglim (solventul a fost în prealabil distilat pe sodiu metalic).

Intreaga operaţie se efectuează sub un curent de argon uscat. Din timp în timp, hexacarbonilul de crom care sublimă pe pereţii refrigerentului este readus mecanic în sistem. După o încălzire de 3h, timp în care masa de reacţie capătă o culoare portocalie şi treptat se acumulează o oarecare cantitate de crom descompus, produsul de reacţie este lăsat să se răcească şi apoi se prelucrează după cum urmează: se îndepărtează solventul prin distilare sub presiune redusă (5- 10 mm col. Hg); cu acest prilej este îndepărtat şi hexacarbonilul de crom nereacţionat (0,02 - 0,5g) care se recuperează. Reziduul se extrage repetat cu eter etilic, soluţia eterică se filtrează pe o coloană de alumină de circa 5 cm şi apoi se evaporă eterul, obţinîndu-se produsul brut de reacţie sub forma unui solid sau ulei greu cristalizabil de culoare galben-portocalie. Acest produs brut este analizat ca atare prin spectroscopie ^{1}H-RMN. In paralel, o porţiune din produsul brut de reacţie este cromatografiat pe o coloană de alumină neutră efectuînd o eluare cu eter de petrol (cînd se îndepărtează materia primă nereacţionată) şi apoi cu eter etilic pentru a elua în întregime complexul (alcătuit eventual dintr-un amestec de diastereoizomeri).

După evaporarea acestei fracţiuni se obţine amestecul de complecşi care este de asemenea analizat prin ^{1}H-RMN. In ambele cazuri (cu şi fără cromatografiere) s-au obţinut aceleaşi rezultate privind compoziţia amestecului de complecşi. Pentru dozarea exactă a compoziţiei amestecului de diastereoizomeri, produsul de reacţie a fost analizat prin cromatografie de lichide, HPLC.

2-Iodotoluen **12**, a fost obţinut de la *o*-toluidină prin diazotare şi înlocuirea grupei diazo la tratare cu iodură de potasiu. Diazotarea a fost efectuată prin adăugare treptată, sub agitare, la 0-5°C, a unei soluţii formate din 19,5g (0,28 moli) nitrit de sodiu în 100 ml apă, la un amestec alcătuit din 30g (0,28 moli)

o-toluidină, 82,7g (70ml, 0,828moli) acid clorhidric concentrat şi 70ml apă. După diazotare se adaugă încet, cu agitare, o soluţie formată din 46,5g (0,28moli) iodură de potasiu în 50ml apă. După cîteva ore se decantează stratul organic care este alcalinizat şi apoi iodotoluenul este antrenat cu vapori. Stratul organic separat din antrenat se usucă pe $MgSO_4$ şi se distilă. S-au obţinut 39g(63,8%) lichid de culoare galbenă cu p.f.=204-207^oC/760mm col.Hg.

3,3-Dimetil-2-butanol(alcool pinacolinic) **13**. Această substanţă a fost obţinută prin reducerea cu hidrură de litiu-aluminiu a pinacolonei, aceasta fiind la rîndul ei sintetizată prin condensare şi transpoziţie pinacolică. Din 16g (0,66 at.gram) magneziu, 18g (0,064moli) clorură mercurică şi 126g (160ml, 2,16moli) acetonă, în 160ml benzen anhidru a fost obţinut hidrat de pinacol (produs cu 6 molecule de apă, M=226).

S-au obţinut 114g (75%). O porţiune de 64g (0,28moli) din hidratul de pinacol astfel obţinut a fost transformată în pinacolonă prin încălzire cu 120ml soluţie de H_2SO_4 6N. Produsul este distilat obţinînd 16g (60%) pinacolonă cu p.f.=103-107^oC. Spectrul IR confirmă structura de cetonă. O cantitate de 14,5g 0,145moli) din pinacolona obţinută a fost supusă reducerii prin adăugarea acesteia în soluţie de eter absolut (20ml) la o suspensie formată din 1,7g (0,044moli) hidrură de litiu-aluminiu în 50ml eter absolut. Adăugarea a fost reglată astfel încît să menţină un reflux potrivit.
Prelucrarea uzuală, descompunerea hidrurii, filtrare, extracţie şi distilare, a dus la obţinerea a 10,2g (69%) alcool pinacolinic, cu p.f.=120^oC., Spectrul IR al produsului confirmă structura de alcool şi absenţa unor impurităţi cu structura materiei prime.

Bibliografie

1. ROŞCA, S., ORFANU, C. şi ROSCA, S.I., Rev. Roum. Chim., **37**, 1992
2. MANDELBAUM, A., NEWIRTH, Z. şi CAIS, N., Inorg. Chem., **2**, 1963, p.902
3. ROSCA, S. şi NENITESCU, C.D., Rev. Roum., Chim., **15**, 1970, p. 259
4. FALK, H., SCHLÖGL, K. şi STEYER, E., Monatsh., **97**, 1966, p. 1029
5. SEMMELHACK, M.F., J. Organomet. Chem. Libr., **1**, 1976, p.361
6. COLLMAN, J.P. şi HEGEDUS, L.S., Principles and Application of Organo-transition Metal Chemistry, University Science Booke , Mill Valley California, 1980, p.651
7. DAVIES, S.G., Organo-transition Metal Chemistry. Applications to Organic Synthesis, Pergamon Press, Oxford, 1982
8. PEARSON, A.J., Metalo-Organic Chemistry, J. Wieley and SONS, New York, 1985, p. 384
9. SOLLADIER-CAVALLO, A., Chiral Arene -chromium-carbonyl complexes in Asymmetric Synthesis in Advances in Metal - Organic Chemistry, editată de L.S. Leibeskind, **1**, Jai Press 1989, p. 99
10. TIROUFLET, J. şi BESANCON, J., Tetrahedron Lett., 1967, p. 4221
11. BESANCON, J., şi TIROUFLET, J., Bull. Soc. Chem., 1969, p. 861
12. BESANCON, J., TIROUFLET, J., CARD, A., şi DUSAUSOI, Y., J. Organomet. Chem., **59**, 1973, p. 267
13. MEYER, A., şi DABARD, R., J. Organomet. Chem., **36** C, 1972, p.38
14. JAOUEN, C. şi DABARD, R., Bull. Soc. Chim. Fr., 1974, p.2009
15. JAOUEN, G. şi MEYER, A., J. Amer.Chem. Soc., **97**, 1975, p.4667
16. CARO, B. şi JAOUEN, G., J. Organomet. Chem., **220**, 1981, p.309
17. JAOUEN, G., J. Chem.Soc., 1974, p.787
18. JAOUEN, G., TOP, S., LACONI, A., COUTOURIER, D., BROCARD, J., J. Amer. Chem.Soc., **106**, 1984, p. 2207
19. MORIARTY, R.M., ENGERER, S.C., PRAKASH, O., PRAKASH, I., GILL, U.S. şi FREEMAN, W.A., J. Org. Chem., **52**, 1987, p.153
20. SOLLADIER-CAVALLO, A. şi SUFFERT, J., Tetrahedron Lett., **25**, 1984, p.1897
21. SOLLADIER-CAVALLO, A. şi SUFFERT, J., Tetrahedron Lett., **26**, 1985, p.429
22. SOLLADIER-CAVALLO, A. şi SUFFERT, J., Synthesis, 1985, p.659
23. SOLLADIER-CAVALLO, A. şi FARKHANY, D., Tetrahedron Lett., **27**1986, p.1331
24. BALDOLI, C., DEL BUTTERD, P., LICANDRO, E., MAIORANA, S. şi PAPAGNI, A., J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1987, p.762
25. DES ABBAYES, H. şi BOUDEVILLE, M.A., J.Org.Chem., **42**, 1977, p.4104
26. BROCARD, J. şi LEBIBI, J., J. Organomet.Chem., 31C, 1986, p.63
27. MEYER, A. şi HOFER, O., J. Amer. Chem.Soc., **102**, 1980, p.4410
28. MEYER, A., JAQUEN.G., Tetrahedron Lett. 1979, p.3537
29. TOP, S. şi JAOUEN, G., J. Org.Chem., **46**, 1981, p.78

30. UEMURA, M., KOBAYASHI, T., MINAMI, T. şi HAYASHI, Y., Tetrahedron Lett., 27, 1986, p.2479
31. COOTE, S.J., DAVIES, S.G., MIDDLEMISS, D. şi NAYLOR, A., Tetrahedron Lett., **30**, 1989, p.3581
32. UEMURA, M., Chem. Lett., 1985, p.91
33. UEMURA, M., NISHIMURA, H. şi HAYASHI, Y., J. Organomet. Chem. 376C3, 1989, p.739
34. SCHLOGL, K., in Topics in Stereochem., Ed. N. L. Allinger şi Ed. Leliel, Interscience New York, 1967
35. SOLLADIER-CAVALLO A. şi TSUNO, E., J. Org. Chem., **44**, 1979, p.4189
SOLLADIER-CAVALLO A. şi SUFFERT, J., Magn. Reson. Chem., **23**, 1985
36. SCHLOGL, K. şi WIDHALM, M., Monatsh. Chem., **115**, 1984, p.1113
37. TOP, S., JAOUEN, G., GILLOIS, J., BALDOLI, C. şi MAIORANA, S., J. Chem. Soc.Chem. Commun., 1988, p.1284
38. GILLOIS, J., BUISSON, D., AZERAD, R. şi JAOUEN, G., J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1988, p.1224
39. NAKAMURA, K., ISHIHARA, K., OHNO, A., UEMURA, M., NISHIMURA, H. şi HAYASHI, Y., Tetrahedron Lett., **31**, 1990, p.3603
40. KLAUS, A., J. Prakt. Chem., **46**, 1982, p.484
41. STOERMER, R., Ann., **312**, 1900, p.286
42. AUWERS K. şi SCHÜLTE, H., Chem. Ber., **52**, 1919, p.83
43. GRUDE, I., Acta polon. Pharmac., **21**, 1964, p.463
44. NICHOLLS, B. şi WHITING, M. C., J. Chem.Soc., 1959, p.551

Intrat în redacţie: 20 XI 1992

Facultatea de Chimie Industrială din Universitatea Politehnică Bucureşti sub auspiciile Societăţii Naţionale de Chimie organizează:

CONFERINŢA NAŢIONALĂ DE CHIMIE ŞI INGINERIE CHIMICĂ

Bucureşti, 29-31 octombrie 1993

Secţiile conferinţei: Chimie anorganică; Chimie organică; Chimie fizică; Chimie analitică şi control de calitate; Inginerie chimică şi biochimică; Tehnologie chimică anorganică; Protecţia mediului; Ştiinţa şi ingineria materialelor oxidice;Tehnologie chimică organică, coloranţi, petrochimie şi carbochimie; Chimia şi tehnologia compuşilor macromoleculari; Procese electrochimice şi coroziune.

Confirmarea participării şi trimiterea rezumatului: 15 mai 1993

Recomandări referitoare la modul de redactare al rezumatului şi alte relaţii se pot obţine de la Facultatea de Chimie Industrială, domnul conf. dr. ing. ROMULUS DIMA, telefon 650.64.94., Str. Polizu nr. 1, Oficiul poştal nr. 12, cod 78126, Bucureşti, sector 1.

SILVIA PECINCU
VALENTINA ŢĂRANU
MITICĂ SAVA

Cercetări privind sinteza răşinilor aminobismaleimidice

C.Z. 678. 02

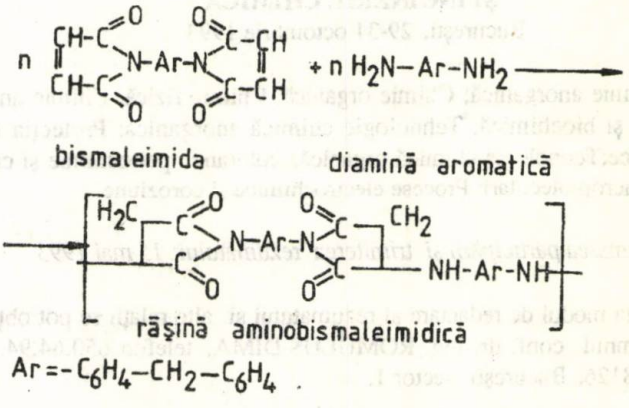
The paper describes the conditions of reaction between the bismaleimide and aromatic diamines, getting amino-bismaleimide resins. In order to specify the resin reticulation degree, a study on the amino-group content in the finished products was performed, using the UV spectrophotometric method.

Prin reacţia dintre 4,4'-diamino-difenilmetan şi NN'-difenilmetanbismaleimida în diferite rapoarte molare şi în anumite condiţii de temperatură şi timp, se obţin răşini aminobismaleimidice cu grade de reticulare diferite.

In vederea utilizării acestor compuşi ca mase de presare s-a determinat printr-o metodă spectrofotometrică în UV, cunoscută în literatură [1-2] şi adaptată, conţinutul de grupe amino, care evidenţiază gradul de conversie al diaminei în funcţie de variaţia raportului molar al reactanţilor şi condiţiilor de lucru, temperatură şi timp.

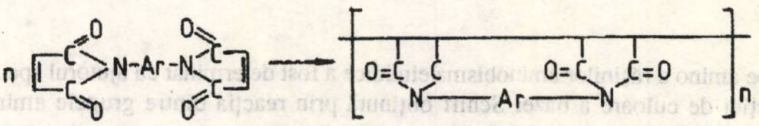
In ultimul timp cerinţele tot mai stringente ale tehnicii au impulsionat cercetările în vederea sintetizării unor noi răşini aminobismaleimidice cu stabilitate termică ridicată, bune proprietăţi mecanice şi electrice [3-16].

Răşinile aminobismaleimidice sînt polimeri termoreactivi care rezultă printr-un mecanism de adiţie nucleofilă a diaminelor aromatice la bismaleimide:



Concomitent cu procesul de adiţie poate avea loc sub influenţa căldurii un proces de homopolimerizare prin deschiderea dublelor legături, printr-un mecanism radicalic s-au ionic.

Ing. SILVIA PECINCU, ing. VALENTINA ŢĂRANU şi ing. MITICĂ SAVA, Institutul de Chimie Macromoleculară "Petru Poni" - Iaşi.



bismaleimidă polibismaleimidă

Prin determinarea cantitativă a grupelor amino se poate aprecia care din aceste două moduri de reacţie predomină, în funcţie de variaţia parametrilor de lucru.

Partea experimentală

Răşinile aminobismaleimidice au fost obţinute prin reacţia în topitură între bismaleimide şi diamine aromatice conform literaturii [17-18].

Sinteza răşinilor

Pentru realizarea lucrării au fost sintetizaţi un număr de 16 răşini aminobismaleimidice prin mojararea reactanţilor NN'-difenilmetanbismaleimida şi 4,4'-diaminodifenilmetan şi încălzirea în etuvă la temperaturi şi durate conform tabelelor 1 şi 2.

Raportul molar de 2,5:1 bismaleimidă/diamină a fost menţinut constant la probele 1-7, variind temperatura şi timpul conform tabelului 1.

La următoarele probe, 8-16, s-a variat raportul între reactanţi şi s-au menţinut constanţi timpul şi temperatura reacţiei conform tabelului 2.

Tabelul 1

PARAMETRII REACŢIILOR DE OBŢINERE A RĂŞINILOR STUDIATE

Proba	Temperatura, °C	Timpul, min
1	150	20
2	150	25
3	150	30
4	155	25
5	155	30
6	160	25
7	160	30

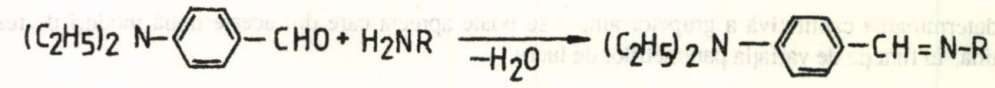
Tabelul 2

VARIAŢIA RAPORTULUI DINTRE REACTANŢI IN CONDIŢIILE MENŢINERII CONSTANTE A TEMPERATURII ŞI TIMPULUI DE REACŢIE

Proba	Raportul molar diamină/bismaleimidă	Temperatura, °C	Timpul, min
8	1 : 2	150	25
9	1 : 2,5	150	25
10	1 : 3	150	25
11	1 : 2	155	25
12	1 : 2,5	155	25
13	1 : 3	155	25
14	1 : 3	160	25
15	1 ; 2,5	160	25
16	1 : 3	160	25

Principiul metodei

Conţinutul de grupe amino a răşinilor aminobismaleimidice a fost determinat cu ajutorul spectrofotometriei în UV pe baza reacţiei de culoare a bazei Schiff obţinută prin reacţia dintre grupele amino primare cu NN'(dietilamino) - benzaldehidă în mediu acid.



Metoda este sensibilă mai ales la concentraţii mici ale grupei amino iar eroarea experimentală nu depăşeşte 1%.

Pregătirea probelor

A. Prepolimerii obţinuţi au fost mojaraţi fin după care s-a introdus cîte un gram din fiecare probă în aparate Soxhellt în vederea extracţiei cu acetonă a porţiunii nereticulate.

Extracţia a durat 20h pentru fiecare probă, după care porţiunea solubilă în acetonă, necesară determinării grupelor NH_2, a fost supusă evaporării la sec. Pulberea astfel obţinută a fost mojarată şi uscată timp de 5h la 60^oC, apoi s-au cîntărit cîte 0,1 g din fiecare probă care s-au solvit în 15 ml N-metilpirolidonă. Din soluţia obţinută s-au luat cu ajutorul unei micropipete cîte 0,06 ml care s-au diluat din nou în 15 ml N-metilpirolidonă. Din această soluţie s-au luat cîte 0,1 ml cu ajutorul unei pipete şi s-au introdus 3 ml indicator de 4-(dietilamino)-benzaldehidă) în soluţie de N-metilpirolidonă şi acid clorhidric (indicatorul a fost obţinut conform punctului B). Din soluţiile probelor de răşini plus indicator s-au realizat curbele de absorbţie în UV (fig.1 şi 2).

B. Obţinerea soluţiei de indicator pentru grupe amino

0,798 g de NN'-(dietilamino)-benzaldehidă s-au introdus în 40ml solvent.

Solventul este obţinut din 10,8 moli de N-metilpirolidonă; 6,6 x 10^{-2} moli de acid clorhidric şi 2,5 moli de apă.

In acest caz indicatorul a fost realizat din 1,946g NN'-(dietilamino)-benzaldehidă solvită în 92,5 ml N-metilpirolidonă la care s-au adăugat 0,546 ml acid clorhidric soluţie 37% şi 4,5 ml apă.

C. Obţinerea curbei etalon

In vederea obţinerii curbei etalon au fost necesare 5 soluţii în N-metilpirolidonă de

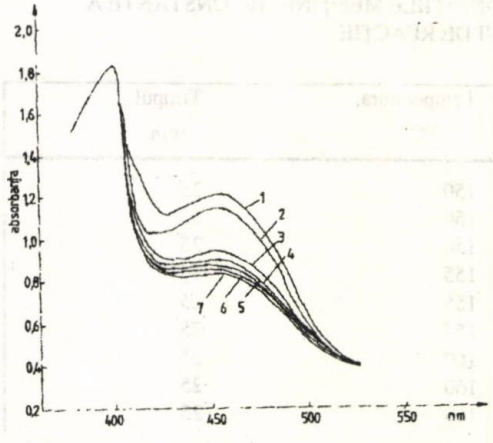


Fig. 1. Spectrele de absorbţie în UV a soluţiilor de răşini aminobismaleimidice (1-7)

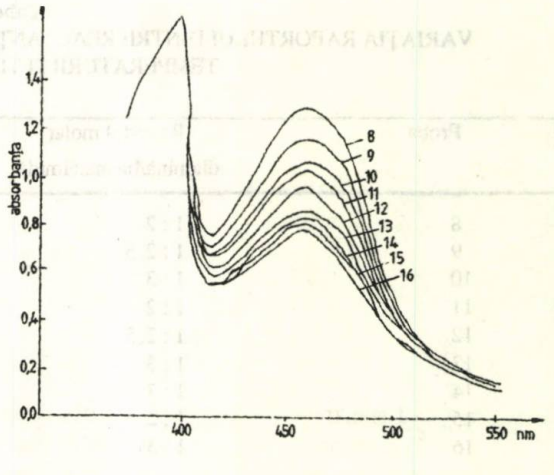


Fig. 2. Spectrele de absorbţie în UV a soluţiilor de răşini aminobismaleimidice proba (8-16)

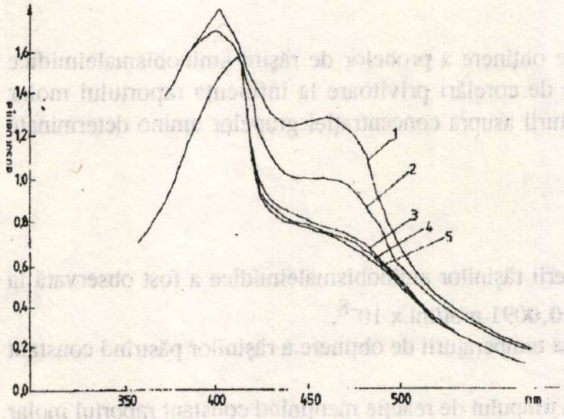


Fig. 3. Spectrele de absorbţie în UV a soluţiilor de diaminodifenilmetan de diverse concentraţii

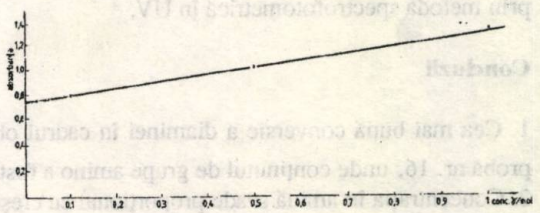


Fig. 4. Curba etalon - Variaţia absorbţiei la 456 nm în funcţie de concentraţia diaminei

Tabelul 3

CONCENTRAŢIILE IN AMINĂ A RĂŞINILOR AMINOBISMALEIMIDICE

Proba	Absorbţia la 456 nm	Concentraţia în amină, δ /ml	Concentraţia în amină, mol/ml x 10^{-8}
1	1,24	0,895	0,1609
2	1,16	0,760	0,1366
3	0,89	0,425	0,0764
4	0,92	0,315	0,0566
5	0,88	0,240	0,0431
6	0,86	0,215	0,0386
7	0,84	0,170	0,0305
8	1,28	1,050	0,1888
9	1,17	0,745	0,1339
10	1,08	0,635	0,0989
11	1,04	0,550	0,0989
12	1,00	0,460	0,0827
13	0,87	0,225	0,0404
14	0,85	0,180	0,0323
15	0,81	0,105	0,0188
16	0,78	0,0505	0,0091

4,4-diaminodifenilmetan de diverse concentraţii (c_1 = 1,0 γ /ml; c_2 = 0,5 γ/ml, c_3 = 0,1 γ /ml, c_4 = 0,05 γ /ml, c_5 = 0,019 γ /ml) procedîndu-se conform punctului A.

Spectrele de absorbţie a acestor soluţii au fost determinate cu un spectrofotometru în UV, UNICAM, tip SP 800. Au fost folosite cuve de 10 mm, iar drept solvent s-a utilizat N-metilpirolidona (fig. 3).

Analizînd spectrele UV ale celor 5 soluţii se determină variaţia absorbţiei la 465nm, în funcţie de concentraţia diaminodifenilmetanului obţinînd astfel curba etalon (fig.4).

Cu ajutorul curbei etalon s-a deteminat concentraţia în grupe amino a celor 16 probe de răşini studiate (tabelul 3).

Rezultate şi discuţii

Examinînd datele tabelului 3, precum şi modul de obţinere a probelor de răşini aminobismaleimidice conform tabelelor 1 şi 2 au putut fi stabilite o serie de corelări privitoare la influenţa raportului molar diamină/bismaleidă, a duratei de reacţie şi a temperaturii asupra concentraţiei grupelor amino determinate prin metoda spectrofotometrică în UV.

Concluzii

1. Cea mai bună conversie a diaminei în cadrul obţinerii răşinilor aminobismaleimidice a fost observată la proba nr. 16, unde conţinutul de grupe amino a fost de 0,0091 mol/ml x 10^{-8}.
2. Concentraţia în amină scade proporţional cu creşterea temperaturii de obţinere a răşinilor păstrînd constant raportul molar al reactanţilor.
3. Concentraţia în amină scade proporţional cu mărirea timpului de reacţie menţinînd constant raportul molar al reactanţilor.

Bibliografie

1. VIGODSKI, Ya şi colab., Visokomolecularnie Soedinenie A7, 1977, p.1516
2. VIGODSKI, Ya şi colab., Viskomolecularnie Soedinenie Al2, 1979, p.2672
3. KANAYAMA, K., Brevet Japonia nr. 6377938, 1958, Chem.Abs. 109, 1988, 151062
4. TAGAMI, Y., Brevet Japonia, nr. 63130637, 1988, Chem. Abs. 109, 1988, 211933
5. NICHIZA, N., Brevet Japonia, nr. 6330508, 1988, Chem. Abs. 109, 1988, 211935
6. *** Brevet SUA, nr. 471436, 1988
7. *** Brevet SUA, nr. 4714726, 1987
8. KANAYAMA, K., Brevet Japonia, nr. 6377928, 1988, Chem.Abs. 109, 1988, 211923
9. NICHIZA, N., Brevet Japonia, nr. 6330519, 1988, Chem.Abs., 109, 1988, 211934
10. KAVACIKOVA, M., Brevet RSC, nr. 247.273, 1988
11. SAITA, R., Brevet Japonia, nr. 62.298.852, 1983, Chem.Abs. 108, 1988, 205753
12. *** Brevet SUA, nr. 4743647, 1989, Referativnîi Zhurnal, nr.6, 1989
13. *** Brevet Japonia, nr. 61190564, 1988, Referativnîi Zhurnal, nr. 10, 1985
14. *** Brevet Japonia, nr.6348334, 1988, Referativnîi Zhurnal, nr.10, 1989
15. *** Brevet Japonia, nr. 6334899, 1989 Izobretenia, nr. 10, 1989
16. *** Brevet Japonia, nr. 6334900, 1989, Izobretenia, nr. 10, 1989
17. MANDRIC, G., CHIRIAC, C., GHERASIM, G., SAVA, M. şi PECINCU, S., Mat. Plast. **18**, nr.3, 1981, p.133
18. *** Brevet SUA, nr. 3732188, 1973

Intrat în redacţie: 26 XI 1990

DUMITRU COSTACHE

Studiul cinetic al reacţiei Solocrom dark blue - apă oxigenată - fier

C.Z. 541. 127. 1

The catalytical effect of Fe on the oxidation of Solocrom dark with peroxide in alkaline medium has been used for its analytical determination. The value of the rate constants is given and the influence of the reactives concentration and temperature is studied. The method many be applied in the range of 0.65 x 10^{-8} - 6.50x10^{-8} g Fe/cm^3.

Viteza unor reacţii chimice este modificată şi prin introducerea în mediul de reacţie a unor substanţe numite catalizatori şi despre care se afirmă că nu iau parte la reacţia chimică, adică se regăsesc neschimbate, calitativ şi cantitativ, după reacţie.

De aceea, catalizatorul nu se include în ecuaţia chimică a reacţiei şi nu este necesar ca el să fie folosit în vreun raport stoichiometric definit faţă de reactanţi.

Este de precizat că modificarea vitezei de reacţie este direct proporţională cu cantitatea de catalizator (evident în anumite condiţii ale desfăşurării reacţiei şi într-un anumit interval de concentraţie a catalizatorului).

Proporţionalitatea existentă între viteza de reacţie şi concentraţia catalizatorului este dată de relaţia:

$$v = \chi \cdot P \cdot c \qquad (1)$$

unde: v este viteza reacţiei catalitice; χ - constanta de viteză a reacţiei catalitice; P -reprezintă o funcţie ce însumează contribuţia totală a concentraţiilor tuturor participanţilor la reacţie; c - concentraţia catalizatorului

Relaţia (1) poate servi determinărilor analitice ale elementului catalizator, aflat în mediu de reacţie în cantităţi atît de mici încît scapă determinării prin alte metode de analiză. Aceste metode se numesc metode cinetice şi se găsesc în lucrările [1-7].

In această lucrare se studiază reacţia Solocrom dark blue - apă oxigenată, catalizată de ioni de fier. Intrucît în urma reacţiei apar produşi incolori, reacţia este urmărită spectrofotometric

Partea experimentală

Reactivi:

Soluţia de Solocrom dark blue a fost preparată prin disolvarea sa în apă, obţinîndu-se o concentraţie de 0,061%.

Apa oxigenată a fost preparată din perhidrol de provenienţă Merk şi prin dizolvări succesive s-a ajuns la concentraţia de 5,23%, care a fost verificată periodic prin titrarea cu soluţie de permanganat de potasiu în mediu acid.

Mediul de reacţie a fost preparat prin dizolvarea a 5 g acid boric Sarensen în 1000 ml soluţie NaOH 0,25 M.

Catalizatorul a fost preparat din $FeSO_4$ Merk şi a avut concentraţia $1,60.10^{-5}$ g Fe/cm^3.

Conf. dr. chim. DUMITRU COSTACHE, Universitatea Politehnică - Bucureşti . Facultatea de Chimie Industrială.

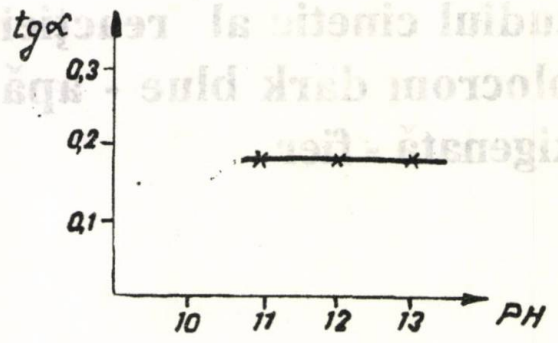


Fig. 1. Variaţia tg α în funcţie de *pH* - ul mediului

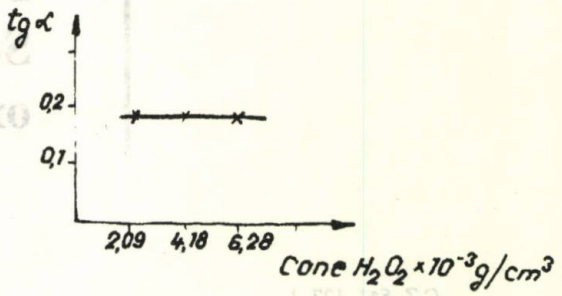


Fig. 2. Variaţia tg α în funcţie de concentraţia H_2O_2 în mediul de reacţie.

Aparatură

Viteza de reacţie a fost urmărită spectrofotometric la spectrofotometrul Py Unicam - 800 la lungimea de undă $\lambda = 533$ nm.

Modul de lucru

Amestecul de reacţie a fost preparat în baloane de 25 cm^3 în ordinea următoare: soluţie Solocrom, amestecul tampon, apă oxigenată, soluţie de fier şi apă bidistilată pentru aducerea la semn, după care se trec în cuva spectrofotometrului.

In cuva spectrofotometrului concentraţiile sînt următoarele: Solocrom dark blue $4,88.10^{-5}$ g/cm^3; apă oxigenată $4,18.10^{-3}$ g/cm^3; fier $0,65.10^{-8}$ - $6,50.10^{-8}$ g Fe/cm^3.

Pentru a stabili condiţiile optime de reacţie s-au studiat iniţial influenţa *p*H-ului şi a concentraţiei apei oxigenate. Rezultatele se prezintă în figura 1 şi figura 2.

Din examinarea acestor figuri rezultă că viteza de reacţie este maximă în domeniul de *p*H cuprins între 11 şi 13 unităţi (fig. 1) şi, de asemenea, viteza de reacţie este maximă cînd concentraţia apei oxigenate în amestecul din reacţie este cuprinsă între valorile $2,09.10^{-3}$ şi $6,27.10^{-3}$ g H_2O_2/cm^3 (fig.2).

Rezultate şi discuţii

Fundamental pentru studiile cinetice şi ulterior pentru analiza chimică prin metoda cinetică este stabilirea cu exactitate a ordinului de reacţie.

In acest studiu ordinul de reacţie a fost determinat prin metoda grafică. Rezultatele au dus la concluzia că reacţia de oxidare a Solocromului dark blue de către apa oxigenată în mediu alcalin este bine descrisă de ecuaţiile de ordinul unu.

Deşi în mediul de reacţie există trei componenţi şi anume Solocrom dark blue, apă oxigenată şi fier, reacţia nu este de ordinul trei ci pseudomonomoleculară pentru că, concentraţia apei oxigenate faţă de cea a Solocromului este mult prea mare şi deci din punct de vedere practic concentraţia apei oxigenate rămîne constantă; pe de altă parte, fierul are rol de catalizator, iar acţiunea sa catalitică este redată prin termenul C_c

Reacţia cinetică corespunzătoare este:

$$\ln\frac{a}{a-x} = (k.C_{\text{Solocrom}} + k_c C_c\, C_{\text{Solocrom}})\, t = k_{\text{exp}} C_{\text{Solocrom}} \cdot t \qquad (2)$$

unde:

a este concentraţia iniţială urmărită spectrofotometric;

$a - x$ este concentraţia la un moment dat;

k - constanta de viteză a reacţiei necatalizate;

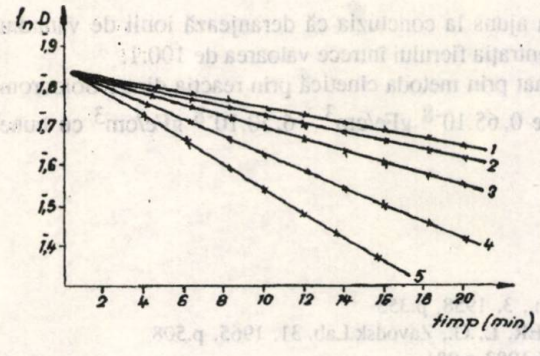


Fig. 3. Variaţia valorii ln D în funcţie de timp

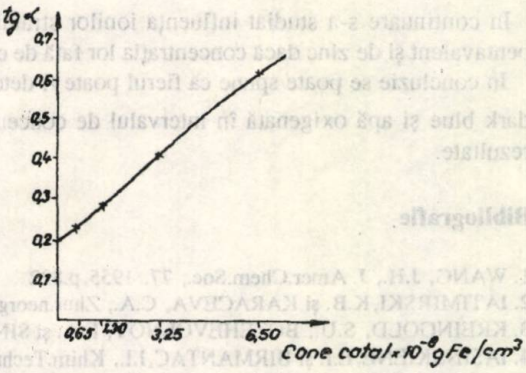


Fig. 4. Dependenţa tg α în funcţie de concentraţia catalizatorului

k_C - constanta de viteză a reacţiei catalizate;

C_C - concentraţia catalizatorului;

$C_{Solocrom}$ - concentraţia substanţei indicator (Solocrom);

k_{exp} - constanta de viteză înglobînd toate influenţele.

Inlocuind concentraţiile substanţei urmărite spectrofotometric cu densităţi optice se obţine:

$$\ln D = \ln D_0 - k_{exp} \cdot C_C \cdot t \qquad (3)$$

Datele experimentale sînt prezentate în figura 3.

Pentru întocmirea graficului de etalonare s-au măsurat tangentele unghiurilor pe care aceste drepte le fac cu orizontala şi s-a reprezentat valoarea acestor tangente în funcţie de concentraţia de catalizator (fier) existentă în proba respectivă.

Graficul de etalonare este prezentat în figura 4.

Constanta de viteză k_{exp} a fost calculată cu ajutorul relaţiei

$$k = 2,303 \frac{\ln D_1 - \ln D_2}{t_2 - t_1} \qquad (4)$$

Valorile constantei de viteză în funcţie de cantitatea de catalizator sînt prezentate în tabelul 1.

Influenţa temperaturii asupra constantei de viteză este arătată în tabelul 2.

Tabelul 1

VALORILE CONSTANTEI DE VITEZĂ *k* IN FUNCŢIE DE CONCENTRAŢIA FIERULUI

Concentraţia Fe, $g/cm^3 \cdot 10^{-8}$	-	0,65	1,30	3,25	6,50
$k.10^{-2}\ min^{-1}$	2,19	2,54	3,29	4,86	6,47

Tabelul 2

VARIAŢIA CONSTANTEI DE VITEZĂ k IN FUNCŢIE DE TEMPERATURĂ
(S-A URMĂRIT REACŢIA NECATALITICĂ)

T^o	288	293	298	303	308
$k.10^{-2}$, min^{-1}	1,06	1,67	2,19	3,68	5,02

In continuare s-a studiat influenţa ionilor străini; s-a ajuns la concluzia că deranjează ionii de vanadiu pentavalent şi de zinc dacă concentraţia lor faţă de concentraţia fierului întrece valoarea de 100:1.

In concluzie se poate spune că fierul poate fi determinat prin metoda cinetică prin reacţia dintre Solocrom dark blue şi apă oxigenată în intervalul de concentraţie $0,65.10^{-8}$ gFe/cm^3 - $6,50.10^{-8}$ gFe/cm^3 cu bune rezultate.

Bibliografie

1. WANG, J.H., J. Amer.Chem.Soc., 77, 1955, p.822
2. IATIMIRSKI, K.B. şi KARACEVA, C.A., Zhur.neorg.khim., 3, 1958, p.352
3. KREINGOLD, S.U., BOZEHEVOLNOV, E.A. şi SINIAVER, L, .G., Zavodsk.Lab. 31, 1965, p.508
4. IASINSKIENE, E.I. şi BIRMANTAC, I.I., Khim.Technol., 6 1983, p.981
5. SZEBELBEDY, L.şi AJTAY, M., Mikrochim Acta, 3, 1958, p.21
6. BUDANOV, V.V., Khim.Khim. Technol., 5, 1962, p.47 ; 8, 1965, p.24
7. COSTACHE, D., Analele Universităţii Bucureşti, XXI, nr. 2 , 1972, p. 147

Intrat în redacţie: 23X 1990

Cronică

A XII-a Conferinţă Internaţională privind vopselele diluabile cu apă, organizată de Paint Research Association din Anglia, s-a desfăşurat între 16-18 noiembrie 1992 la Milano - Italia.

Această conferinţă la care au participat peste 200 firme europene şi americane, a fost urmată de un târg de materii prime, de utilaje şi aparatură de laborator, de cărţi.

În cadrul conferinţei au fost prezentate 28 de comunicări ale căror subiecte s-au axat pe următoarele probleme: situaţia vopselelor diluabile cu apă în comparaţie cu cele pe bază de solvenţi (proprietăţi, comportare în timp, formarea peliculei, evoluţia pieţei 7 teme; probleme de protecţia muncii şi a mediului (2 teme); probleme privind pigmenţii utilizaţi (2 teme); probleme privind răşinile sintetice utilizate (4 teme); probleme privind aditivi utilizaţi (agenţi de neutralizare, întăritori, fungicizi etc, 6 teme); utilizarea lacurilor şi vopselelor diluabile cu apă (4 teme); probleme de inginerie, aplicare şi uscarea peliculelor (3 teme).

Actualitatea tematicii abordate şi importanţa ei pentru producătorii şi utilizatorii de lacuri şi vopsele, nivelul ştiinţific ridicat al lucrărilor prezentate şi nu în ultimul rînd cuplarea acestui congres cu o expoziţie - târg au atras un număr de circa 350 participanţi şi mai multe mii de vizitatori din toată lumea.

Organizarea perfectă a desfăşurării congresului într-un oraş pe măsura importanţei temei, a asigurat reuşita acestei manifestări întrucît a permis reîntîlnirea unui număr mare de specialişti din cercetare, precum şi al producătorilor şi utilizatorilor de lacuri şi vopsele, prilejuind în acest fel un schimb util de idei şi informaţii.

Mihai MOŢOIU

TATIANA ONCESCU
ECATERINA JURCONI

Mecanismul reacţiei de substituţie dintre $[Co(C_2O_4)_3]K_3$ şi dipiridil în soluţie apoasă

C.Z : 541. 124

The mechanism of the substitution reaction between $[Co(C_2O_4)_3]K_3$ complex and bipyridine ligand in aqueous solution was studied.
By applying the Mauser and Yoe-Jones methods it was established the number of the partial reactions, liniary independent from reaction mechanism. The equilibrium constant at 9^oC for the formation of mono- and disubstituted complexes with bipyridine were calculated.

Modificarea spectrelor de absorbţie în domeniul vizibil, urmărită în timp, la temperatură constantă pentru amestecul dintre soluţia de sare complexă $[Co(C_2O_4)_3]K_3$ şi α, α'-dipiridil atestă substituţia ligandului oxalic cu dipiridil, foarte probabil, prin formarea unor complecşi cu număr descrescînd de grupări oxalice şi crescător de dipiridil [1].

Substituţia ligandului oxalic are loc şi cu moleculele de apă [2]. In acrst caz, s-a stabilit că odată cu pătrunderea moleculelor de apă în sfera de coordinaţie a ionului de Co^{3+} are loc şi transferul de electroni de la ligandul, care se desprinde dintr-un punct de coordinaţie la ionul central, cu formarea radical-ionului oxalil, $C_2O_4^{\cdot-}$ care atacă complexul iniţial, determinînd descompunerea acestuia în $[Co^{II}(C_2O_4)_2]^{2-}$.

Acest mecanism s-a dovedit a fi urmat şi de complexul trioxalic de Mn(III) în comformitate cu aceeaşi schemă [3]. Deci, în aceste condiţii, substituţia este însoţită de procese redox intra şi intermoleculară, încît produsul final este complexul de Co(II). Energia de activare a acestei reacţii este de aproximativ 31 kcal/mol, ceea ce a făcut ca cinetica ei să fie urmărită pe intervalul de temperatură 50-90°C. Aşadar, această reacţie fiind lentă, rezultă că se poate urmări cinetica reacţiei de substituţie a complexului $[Co(C_2O_4)_3]^{3-}$ cu dipiridil, fără suprapunerea descompunerii redox termice a complexului trioxalic.

Pentru reacţia de substituţie dintre complexul trioxalic de Co(III) şi dipiridil în soluţie apoasă s-a propus[1] următorul mecanism de reacţie:

$$Co\,Ox_3 + Dip \rightleftharpoons Co\,Ox_2Dip^- + Ox^{2-} \quad (1)$$

$$Co\,Ox_2Dip^- + Dip \rightleftharpoons Co\,OxDip_2^+ + Ox^{2-} \quad (2)$$

$$Co\,OxDip^+ + Dip \rightleftharpoons CoDip_3^{3+} + Ox^{2-} \quad (3)$$

unde prin simbolul Ox s-a desemnat anionul $C_2O_4^{2-}$, iar prin Dip ligandul dipiridil. Studiul anterior[4] al etapei (3) a arătat caracterul lent al procesului, deplasarea semnificativă a echilibrului spre dreapta şi fotosensibilitatea produsului de reacţie.

Pentru clarificarea tabloului general al mecanismului de reacţie în lucrarea de faţă au fost cercetate primele două etape.

Prof. dr.doc. TATIANA ONCESCU şi dr.chim. ECATERINA JURCONI, Universitatea - Bucureşti. Facultatea de Chimie.

Partea experimentală

Sarea complexă $CoOx_3\ K_3\ .\ 3H_2O$ a fost sintetizată în stare cristalină după reţeta lui Werner [5]. S-a folosit α, α'-dipiridil Merk p.a. Reacţia de substituţie a fost urmărită prim metoda spectrofotometrică, utilizînd aparatele SP-800 şi SP-1800 Pye Unicam în domeniul vizibil la grosimi de strat l =4 cm. S-a lucrat la temperatura de 9°C cu rapoarte molare între reactanţi variind între 1 : 0,25 pînă la 1 : 3 şi la diferite lungimi de undă. Soluţia de dipiridil a fost injectată în cuva de soluţie de sare complexă în timp de maxim o secundă. Aceste precauţii au fost necesare deoarece procesele urmărite decurg cu viteze mari, reacţia fiind practic totală în 10-15 s.

Rezultate şi discuţii

Studiind evoluţia spectrului de absorbţie în vizibil al soluţiei 10^{-3}M de $Co\ Ox_3\ K_3$ peste care s-a adăugat dipiridil $3x10^{-3}$M, lucrarea precedentă [1] a evidenţiat prezenţa unor puncte izosbestice ($\lambda \cong 468$ nm şi $\lambda \cong 525$ nm), care au sugerat trecerea prin cel puţin două echilibre chimice, care implică specii intermediare.

Pentru a stabili numărul reacţiilor parţiale din mecanismul de reacţie s-a aplicat metoda lui Mauser [6,7].

Metoda permite ca, din urmărirea absorbţiei sistemului în timpul unei reacţii chimice şi reprezentarea variaţiei absorbţiei la o anumită lungime de undă faţă de variaţia absorbanţei la altă lungime de undă, să se obţină curbe caracteristice. Valorile absorbanţelor pentru lungimile de undă investigate, determinate la aceleaşi intervale de timp, sînt redate în tabelele 1 şi 2. Pe baza acestor date s-au făcut reprezentările din figurile 1 şi 2.

Tabelul 1

VALORILE ABSORBANŢELOR AMESTECULUI DE REACŢIE LA DIFERITE MOMENTE DE REACŢIE, MĂSURATE LA DIFERITE LUNGIMI DE UNDĂ.

CONDIŢII : T = 9° C; [$CoOx_3^{3-}$] : [dip] = 1:1

timp, s	A_{670}	A_{660}	A_{630}	A_{540}	A_{490}
0	0,435	0,540	0,637	0,242	0,320
0,3	0,485	0,532	0,627	0,240	0,318
0,6	0,484	0,530	0,617	0,238	0,302
0,9	0,482	0,518	0,610	0,226	0,293
1,2	0,478	0,515	0,606	0,222	0,284
1,5	0,475	0,506	0,602	0,215	0,279
1,8	0,473	0,500	0,597	0,208	0,268
2,1	0,471	0,490	0,594	0,200	0,260
2,4	0,470	0,484	0,592	0,198	0,255
2,7	0,467	0,475		0,190	0,246
3,0	0,463			0,188	0,240
3,3				0,182	0,236
3,6				0,179	

Tabelul 2

VALORILE ABSORBANŢELOR AMESTECULUI DE REACŢIE MĂSURATE LA DIFERITE LUNGIMI DE UNDĂ ŞI DIFERITE MOMENTE DE REACŢIE

CONDIŢII : T = 9° C; $[CoOx_3^{3-}] : [Dip] = 1 : 2$

timp, s	A_{670}	A_{660}	A_{630}	A_{540}	A_{490}
0	0,645	0,670	0,655	0,230	0,360
0,5	0,635	0,665	0,650	0,225	0,350
1,0	0,620	0,658	0,640	0,218	0,345
1,5	0,605	0,645	0,620	0,200	0,340
2,0	0,590	0,640	0,608	0,190	0,338
2,5	0,578	0,635	0,590	0,180	0,335
3,0	0,570	0,628	0,580	0,175	0,334
3,5	0,565	0,623	0,575	0,165	0,333
4,0	0,560	0,620	0,656	0,155	0,332
5,0	0,545		0,560	0,145	0,323
6,0			0,550		0,317

Din figura 1 se constată că pentru raportul molar 1:1 între reactanţi se obţine o reprezentare liniară bună pentru toate cazurile, ceea ce, conform metodei lui Mauser, constituie o indicaţie că se urmăreşte o singură reacţie. Pentru sistemul studiat aceasta reprezintă etapa (1) din mecanismul de reacţie.

In cazul raportului molar 1:2, liniaritatea se păstrează pentru lungimile de undă de 670 nm şi 660 nm (fig.2 curbele 1 şi 2), unde absoarbe numai complexul trioxalic de Co(III) şi deci la aceste lungimi de undă se urmăreşte numai reacţia (1). Pentru lungimile de undă situate de o parte şi de alta a primului punct izosbestic

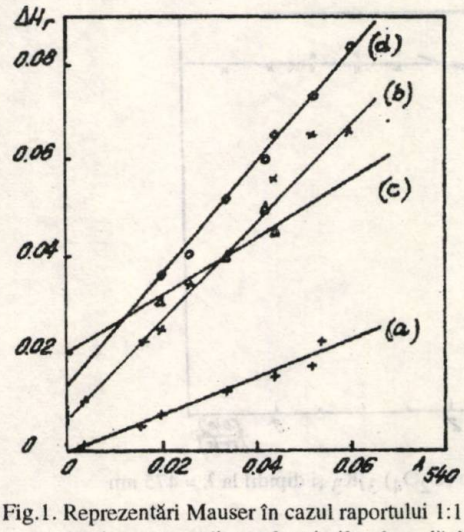


Fig.1. Reprezentări Mauser în cazul raportului 1:1 între reactanţi, corespunzătoare lungimilor de undă de : 670 nm(*a*), 660 nm(*b*), 630 nm(*c*) şi 490 nm(*d*)

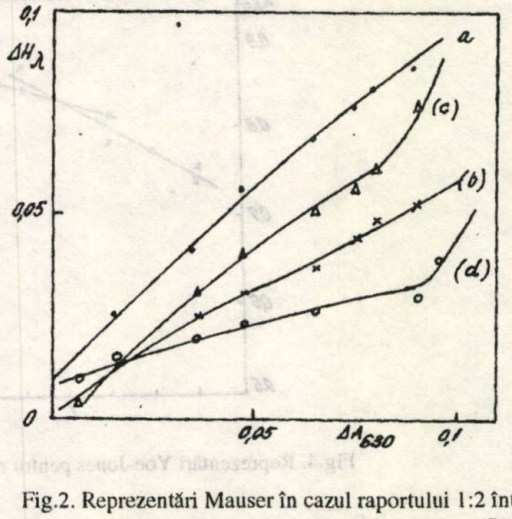


Fig.2. Reprezentări Mauser în cazul raportului 1:2 între reactanţi, corespunzătoare lungimilor de undă de : 670 (*a*); 660(*b*); 540(*c*) şi 490(*d*)

(540 nm şi 490 nm) liniaritatea se păstrează numai în intervalul 1-9 s (fig.2, curbele 3 şi 4). Aceasta este o indicaţie că se urmăreşte mai mult decît o singură reacţie.

De aceea, pentru aceste lungimi de undă, pentru care liniaritatea nu s-a respectat pe tot parcursul reacţiei, s-a făcut o reprezentare în conformitate cu relaţia (4) stabilită de Mauser:

$$\frac{\Delta A_{\lambda 1}}{\Delta A_{\lambda 2}} = A + B \frac{\Delta A_{\lambda 3}}{\Delta A_{\lambda 4}} \qquad (4)$$

unde ΔA_λ s-a notat variaţia absorbanţei la o anumită lungime de undă. In caz că o astfel de reprezentare este liniară, rezultă că în sistem decurg numai două reacţii parţiale, liniar independente. Intrucît nu se obţin dependenţe liniare, rezultă participarea la sistemul studiat a mai mult de două reacţii parţiale aşa cum, de altfel, prevede şi mecanismul de reacţie propus.

Pentru confirmarea rezultatelor obţinute prin metoda lui Mauser, s-a utilizat metoda lui Yoe-Jones[8], care constă în reprezentarea variaţiei absorbanţei amestecului de reacţie la lungime de undă constantă în funcţie de rapoartele molare între reactanţi.

S-au folosit în acest scop valorile absorbanţelor de la λ =450 nm, lungime de undă la care absoarbe preponderent complexul iniţial trioxalic de Co(III), care se consumă în reacţie, şi de la λ =475 nm unde absoarbe complexul Co Ox Dip_2^+ care se formează.

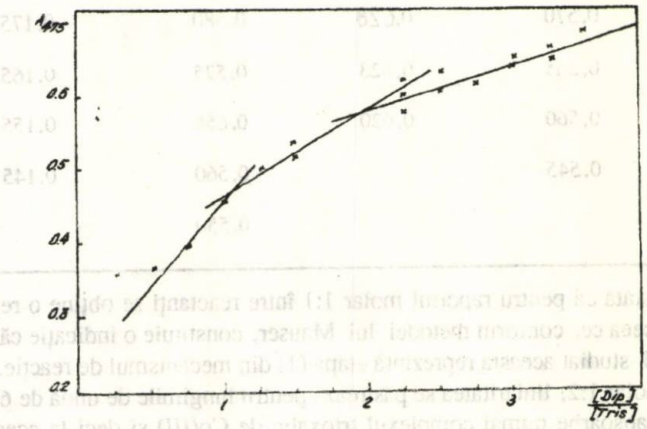


Fig.3. Reprezentări Yoe-Jones pentru reacţia $[Co(C_2O_4)]K_3$ şi dipiridil la λ = 450 nm

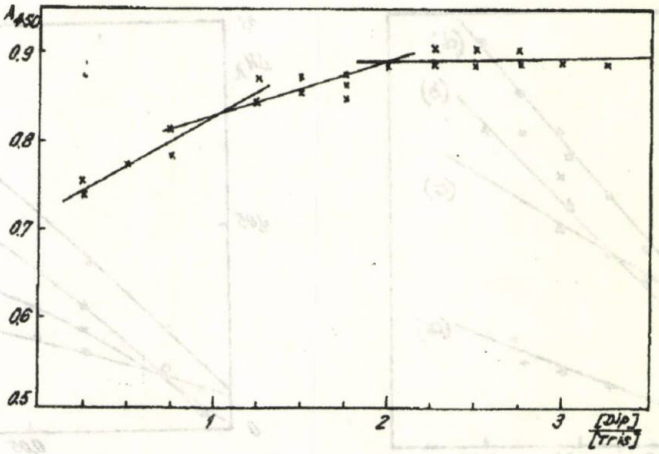


Fig.4. Reprezentări Yoe-Jones pentru reacţia $[Co(C_2O_4)_3]K_3$ şi dipidil la λ = 475 nm

In figurile 3 şi 4 se observă trei porţiuni liniare de pante diferite, schimbarea de pantă avînt loc la raport molar între reactanţi de aproximativ 1:1 şi 1:2, ceea ce confirmă stabilirea în sistem a echilibrelor (1) şi (2).

Echilibrul (3) nu apare explicit în aceste reprezentări deoarece, aşa cum s-a arătat în studiul cinetic separat al acestuia [4], stabilirea lui are loc la temperaturi mai mari de 50°C, în aproximativ şase ore, pe cînd timpii de reacţie ai proceselor investigate se situează în domeniul secundelor.

Pentru procesele (1) şi (2) s-au determinat constantele de echilibru, K_1 şi K_2 la temperatura de 9°C. In cazul echilibrului (1):

$$K_1 = \frac{[Co\,Ox_2Dip^-]\,[Ox^{2-}]}{[Co\,Ox_3^{3-}]\,[Dip]} = \frac{[Co\,Ox_2Dip^-]^2}{[Co\,Ox_3^{3-}]^2} = \frac{x^2}{(10^{-3}-x)^2} \qquad (5)$$

Experimental s-a determinat concentraţia de echilibru a complexului $Co\,Ox_3^{3-}$, la λ =670 nm la care ceilalţi participanţi la reacţie nu absorb. întrucît $A_{670} = 0,235, \varepsilon_{670}=75\ M^{-1}\,cm^{-1}$ şi l=4 cm rezultă $K_1 = 7,9.10^{-2}$ şi corespunzător, un grad de conversie de 22%.

Pentru calculul constantei de echilibru K_2 s-a procedat la înlocuirea concentraţiei dipiridilului din expresia lui K_1 în expresia lui K_2, obţinîndu-se:

$$K_2 = \frac{K_1\,[Co\,Ox\,Dip_2^+]\,[Co\,Ox_3^{3-}]}{[Co\,Ox_2\,Dip^-]^2} \qquad (6)$$

Aşadar, s-a impus cunoaşterea concentraţiei de echilibru a ionilor complecşi implicaţi în mecanismul de reacţie. In acest scop s-au ales două lungimi de undă la care absorb numai doi din cei trei complecşi. astfel, pentru $Co\,Ox_2\,Dip^-$ s-a ales λ =632 nm, la care absorb numai complecşii di şi trioxalic. Pe baza aditivităţii absorbanţilor, se poate scrie:

$$A^{632} = l\left\{\varepsilon^{632}_{CoOx_3^{3-}}[CoOx_3^{3-}] + \varepsilon^{632}_{CoOx_2Dip^-}[CoOx_2Dip^-]\right\} \qquad (7)$$

Cum:

$$A^{632} = 0,37,\ l = 4\ cm,\ \varepsilon^{632}_{CoOx_3^{3-}} = 110\ M^{-1}\,cm^{-1},\ [CoOx_3^{3-}] = 7,8 \times 10^{-4} M,$$

$$\varepsilon^{632}_{CoOx_2Dip} = 12,5\ M^{-1}\,cm^{-1},\ \text{rezultă}\ [CoOx_2Dip^-] = 5,36 \times 10^{-4} M$$

Pentru complexul $CoOxDip_2^+$ s-a ales λ =505 nm, la care absorb preponderent complecşii mono şi dioxalici. Complexul trioxalic prezintă la această lungime de undă o absorbtivitate molară foarte mică şi de aceea contribuţia sa la absorbanţa soluţiei poate fi neglijată.

In aceste condiţii :

$$A^{505}{}_{=l} \left\{ \varepsilon^{505}_{CoOx_2Dip^-} \left[CoOx_2Dip^- \right] + \varepsilon^{505}_{CoOxDip_2} + \left[CoOxDip_2{}^+ \right] \right\} \quad (8)$$

unde

$$A^{505} = 0,24;\ l = 4\ cm,\ \varepsilon^{505}_{CoOx_2Dip^-} = 72\ M^{-1}\ cm^{-1}$$

$$\left[CoOx_2Dip^- \right] = 5,36 \times 10^{-4} M \quad \text{şi} \quad \varepsilon^{505}_{CoOxDip_2{}^+} = 80\ M^{-1}\ cm^{-1} \quad \text{Rezultă:}$$

$$\left[CoOxDip_2{}^+ \right] = 2,6 \times 10^{-4} M$$

Inlocuind valorile celor trei concentraţii în expresia (6) se obţine $K_2 = 5,5 \times 10^{-2}$.

Concluzii

Din studiul efectuat asupra reacţiei de substituţie dintre complexul trioxalic de Co (III) şi ligandul dipiridil s-a stabilit că mecanismul de reacţie implică două echilibre succesive mai rapide, corespunzătoare substituţiei în trepte a ligandului oxalic cu dipiridil. Etapa a treia din mecanismul de reacţie, corespunzătoare formării complexului $CoDip_3{}^{3+}$, este lentă. Valorile constantelor de echilibru pentru primele două procese sînt de acelaşi ordin de mărime, K_1 fiind de circa 1,4 ori mai mare decît K_2.

Bibliografie

1. ONCESCU, T. şi JURCONI, E., Comunicare la Conferinţa Naţională de Chimie, septembrie 1987
2. MURGULESCU, I.G. şi ONCESCU, T., Zeitschrift Physik. Chemie, **214**, 1960, p.238
3. JURCONI, E., teză de doctorat, Institutul Politehnic Bucureşti, 1976
4. ONCESCU, T., JURCONI, E. şi RĂCĂŞANU, G., Rev.Roumaine Chim., **32**, 1987, p.1039
5. WERNER, A., Ann. Phys., **59**, 1919, p.635
6. MAUSER, H., Z. Naturforsch, **236**, 1968, p.1021
7. MAUSER, H., Z. Naturforsch, **236**, 1968, p.1025
8. YOE, J. şi JONES, A., L., Ind.Eng.Chem., Anal. Edition, **16**, 1944, p.111

Intrat în redacţie : 12 X 1990

AUREL IOVI
CORINA IOVI

Studii asupra procesului de obţinere a îngrăşămintelor complexe lichide cu microelemente

C.Z. : 631.893

The research performed have aimed at establishing the conditions of the NP solutions neutralization with potassium carbonate and ammonia in order to get NPK solutions with a well defined K_2O : P_2O_5 ratio, solutions used in getting liquid complex fertilizers having microelements included. The NP and NPK solution viscosities were determined, these being necessary to the technological calculations of the abovementioned complex fertilizers production.

Îngrăşămintele cu microelemente au o influenţă benefică în procesele de creştere şi dezvoltare a plantelor. Microelementele asigură o mai bună asimilare de către plante a elementelor de bază azot, fosfor şi potasiu din îngrăşămintele chimice. Aplicarea lor se face în mod diferenţiat în raport cu planta şi condiţiile din sol. Eficienţa microelementelor se datorează mai ales rolului pe care acestea îl au în procesele de antagonism al ionilor, în cele de oxidoreducere şi biocatalitice şi faptului că ele sînt constituentele unor enzime cu rol important în metabolismul plantelor. Lipsa lor din regimul nutritiv al plantelor provoacă o serie de deranjamente fiziologice sau chiar unele boli [1].

O atenţie deosebită se acordă în prezent introducerii în fabricaţie a îngrăşămintelor complexe NP şi NPK cu microelemente, solide şi lichide [2-5]. Comparativ cu celelalte îngrăşăminte cu microelemente, eficienţa acestora este mai mare [1].

Îngrăşămintele complexe lichide cu microelemente prezintă interes datorită simplităţii procesului tehnologic şi posibilităţii aplicării foliare.

Materiile prime folosite pentru obţinerea îngrăşămintelor complexe lichide cu microelemente sînt : acidul fosforic, amoniacul, azotatul de amoniu, ureea, sărurile de potasiu şi compuşii solubili cu microelemente.

Acidul fosforic poate fi înlocuit cu soluţie NP, rezultată în procesul de descompunere a rocilor fosfatice cu acid azotic, după îndepărtarea calciului conţinut. Prin răcire la -5^0C se realizează eliminarea calciului în proporţie de 80% sub formă de $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ (fază a procesului tehnologic industrial), iar prin precipitare cu acid sulfuric se elimină restul de calciu sub formă de $CaSO_4 \cdot 2H_2O$.

Prof.dr.ing. AUREL IOVI şi ing. CORINA IOVI, Universitatea Tehnică - Timişoara. Facultatea de Chimie Industrială.

Neutralizarea soluţiilor NP este faza cea mai importantă a procesului tehnologic, întrucît ea determină compoziţia şi raportul dintre elementele nutritive din soluţiile de bază NP şi NPK, folosite la obţinerea îngrăşămintelor complexe lichide cu microelemente. Pentru fiecare compoziţie a soluţiei NP este necesar să se stabilească condiţiile optime ale procesului de neutralizare.

În această lucrare se prezintă cercetările de laborator privind procesul de neutralizare a soluţiilor NP cu soluţie de carbonat de potasiu şi cu soluţie de amoniac. Se determină experimental densitatea şi viscozitatea soluţiilor NP şi NPK obţinute, date necesare calculului tehnologic al procesului de obţinere a îngrăşămintelor complexe lichide cu microelemente.

Partea experimentală

Compoziţia soluţiilor NP studiate este prezentată în tabelul 1.

Modul de lucru

Un volum bine determinat de soluţie NP s-a neutralizat cu soluţie de carbonat de potasiu (30%) sau cu amoniac (25%), sub continuă agitare, la temperatura obişnuită. Masei de reacţie i s-a determinat *p*H-ul la diferite raporturi masice $K_2O : P_2O_5$, respectiv $N_{NH_3} : P_2O_5$. Precipitatul format în procesul de neutralizare s-a separat prin filtrare, iar soluţia obţinută s-a analizat. Pentru determinarea *p*H-ului masei de reacţie s-a utilizat un *p*H-metru OP-201/1 RADELKIS.

Conţinutul de P_2O_5 din soluţie s-a determinat cu clorură de magneziu în prezenţă de eriocrom T [6].

Conţinutul de K_2O s-a determinat flamfotometric [6], utilizîndu-se un flamfotometru FLAPHO 4 CARL ZEISS JENA.

Rezultate şi discuţii

1. Studii asupra neutralizării soluţiilor NP

Parametrul de control al procesului de neutralizare a soluţiilor NP fiind *p*H-ul masei de reacţie, cercetările efectuate au urmărit dependenţa *p*H-ului masei de reacţie de raportul masic $K_2O:P_2O_5$, respectiv de raportul $N_{NH_3} : P_2O_5$.

Datele experimentale privind dependenţa *p*H-ului masei de reacţie de raportul $K_2O: P_2O_5$ sînt prezentate în figura 1.

Din datele experimentale se constată o dependenţă bine definită între *p*H-ul masei de reacţie şi raportul $K_2O : P_2O_5$. Alura curbelor este asemănătoare pentru cele două soluţii. Curbele prezintă două inflexiuni la $pH \cong 4,3$ şi $pH \cong 6$. Prima inflexiune se datorează desăvîrşirii procesului de neutralizare a acidului azotic şi de formare a fosfatului monopotasic, respectiv apariţiei în sistem a fosfatului dipotasic. Cea de a doua inflexiune este determinată, probabil, de micşorarea vitezei de reacţie a carbonatului de potasiu cu fosfatul monopotasic şi acumulării în sistem a carbonatului de potasiu. Prin urmare, pentru o compoziţie dată a soluţiei NP, cunoscîndu-se dependenţa *p*H-ului masei de reacţie de raportul $K_2O : P_2O_5$, se pot stabili condiţiile de neutralizare în vederea obţinerii soluţiilor de bază NPK cu un raport bine definit $K_2O : P_2O_5$.

Tabelul 1

COMPOZIŢIA SOLUŢIILOR NP

Soluţia	Conţinut, %		d^{20}, kg/m^3
	N	P_2O_5	
1	2,25	12	1249,4
2	2,63	14	1266,5

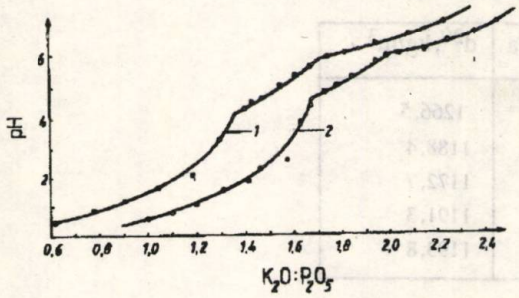


Fig.1. Dependenţa *p*H-ului masei de reacţie de raportul $K_2O : P_2O_5$, pentru soluţiile NP neutralizate cu carbonat de potasiu: *1* - soluţia 1 ; *2* - soluţia 2

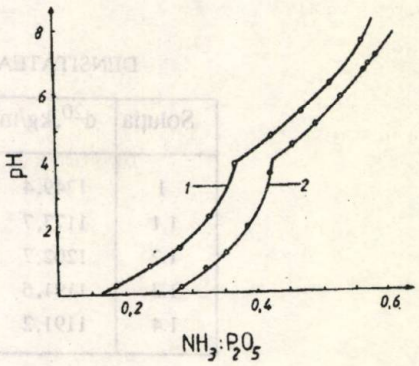


Fig.2. Dependenţa PH-ului masei de reacţie de raportul $N_{NH_3} : P_2O_5$, pentru soluţiile NP neutralizate cu amoniac: *1* - soluţia 1 ; *2* - soluţia 2

Datele experimentale asupra dependenţei *p*H-ului masei de reacţie de raportul $N_{NH_3}:P_2O_5$ sînt prezentate în figura 2.

Datele experimentale obţinute asupra procesului de neutralizare cu amoniac a soluţiilor NP arată, de asemenea, o dependenţă bine definită între *p*H-ul masei de reacţie şi raportul $N_{NH_3} : P_2O_5$. Alura curbelor se caracterizează printr-o inflexiune la pH ≅ 4. Inflexiunea este determinată de neutralizarea totală a acidului azotic din sistem, desăvîrşirea procesului de formare a fosfatului monoamoniacal şi apariţia fosfatului diamoniacal în sistem.

Deci pentru o compoziţie dată a soluţiei NP, avînd dependenţa *p*H-ului masei de reacţie de raportul $N_{NH_3}:P_2O_5$, se pot stabili condiţiile procesului de neutralizare în vederea obţinerii soluţiilor de bază NP cu un raport bine definit $N_{NH_3}:P_2O_5$.

Datele obţinute privind procesul de neutralizare a soluţiilor NP cu carbonat de potasiu şi cu amoniac au permis să se stabilească condiţiile de obţinere a soluţiilor NPK cu un raport bine definit $K_2O:P_2O_5$ şi un $pH_{final} \cong 7$.

Neutralizarea soluţiilor NP cu carbonat de potasiu în faza I-a şi cu amoniac în faza a II-a determină o transformare totală a carbonatului de potasiu în alte săruri şi eliminarea din sistem a bioxidului de carbon format. Acest lucru presupune conducerea cu multă precauţie a procesului de neutralizare în vederea evitării spumării masei de reacţie.

Neutralizarea soluţiilor NP cu amoniac în faza I-a şi cu carbonat de potasiu în faza a II-a determină în final existenţa în sistem a carbonatului de potasiu. În aceste condiţii, după adăugarea microelementelor, poate să apară modificarea solubilităţii în sistem.

Tabelul 2

COMPOZIŢIA SOLUŢIILOR NP ŞI NPK

Soluţia	*p*H-ul la neutralizare		P_2O_5, %	Raportul	
	NH_3	K_2CO_3		$N_{NH_3}:P_2O_5$	$N:P_2O_5:K_2O$
1.1	-	7,0	6,20	-	0,188:1:2,31
1.2	7,0	-	8,31	0,57	0,758:1:0
1.3	7,0	3,0	6,46	0,214	0,402:1:1,37
1.4	1,2	6,8	6,13	0,285	0,473:1:1,28
2.1	-	7,0	6,02	-	0,188:1:2,50
2.2	7,08	-	7,67	0,587	0,775:1:0
2.3	7,0	1,4	6,63	0,231	0,419:1:1,38
2.4	0,75	6,9	6,11	0,32	0,508:1:1,43

Tabelul 3

DENSITATEA SOLUŢIILOR NP ŞI NPK

Soluţia	d^{20}, kg/m^3	Soluţia	d^{20}, kg/m^3
1	1249,4	2	1266,5
1.1	1177,7	2.1	1188,4
1.2	1202,7	2.2	1172,7
1.3	1191,6	2.3	1191,3
1.4	1191,2	2.4	1193,8

Tabelul 4

VISCOZITATEA SOLUŢIILOR

Soluţia 1					
Temperatura, ^{0}C	22	34,5	44	53,5	
Viscozitatea, cP	1,716	1,337	1,171	1,034	
Soluţia 1.1					
Temperatura, ^{0}C	22	35,5	44,5	56	63
Viscozitatea, cP	1,201	1,179	1,010	0,893	0,842
Soluţia 1.2					
Temperatura, ^{0}C	22	36,5	45	53,5	64
Viscozitatea, cP	1,614	1,198	1,076	0,990	0,904
Soluţia 1.3					
Temperatura, ^{0}C	22	36	44,5	53,2	63
Viscozitatea, cP	1,346	1,086	0,977	0,883	0,811
Soluţia 1.4					
Temperatura, ^{0}C	22	36	43,5	52,5	62,5
Viscozitatea, cP	1,339	1,043	0,977	0,869	0,804
Soluţia 2					
Temperatura, ^{0}C	22				
Viscozitatea, cP	1,888				
Soluţia 2.1					
Temperatura, ^{0}C	22	36,5	47		
Viscozitatea, cP	1,125	0,994	0,914		
Soluţia 2.2					
Temperatura, ^{0}C	22	35,5	47	54,5	64
Viscozitatea, cP	1,573	1,176	1,00	0,934	0,853
Soluţia 2.3					
Temperatura, ^{0}C	22	33	45	55	64,5
Viscozitatea, cP	1,339	1,108	0,956	0,898	0,825
Soluţia 2.4					
Temperatura, ^{0}C	22	32	40	52	61,5
Viscozitatea, cP	1,373	1,207	1,105	0,961	0,867

2.Studii asupra compoziţiei chimice a soluţiilor NP şi NPK

Compoziţia chimică a soluţiilor NP şi NPK obţinute prin neutralizarea soluţiilor NP cu amoniac şi carbonat de potasiu este dată în tabelul 2.

3. Studii asupra densităţii şi viscozităţii soluţiilor NP şi NPK

S-au determinat experimental densitatea şi viscozitatea soluţiilor NP şi NPK, date necesare calculului tehnologic al procesului de obţinere a îngrăşămintelor complexe cu microelemente.

a. Densitatea soluţiilor NP şi NPK

S-a determinat prin metoda clasică. Valorile obţinute la 20^0C sînt date în tabelul 3.

b. Viscozitatea soluţiilor NP şi NPK

Datele experimentale obţinute pentru aceste soluţii la diferite temperaturi sînt redate în tabelul 4.

Viscozitatea s-a determinat cu ajutorul viscozimetrului Hoppler [7].

Concluzii

Datele experimentale obţinute arată că între raportul $K_2O:P_2O_5$, respectiv raportul $N_{NH_3}:P_2O_5$ şi *p*H-ul masei de reacţie există o interdependenţă bine definită şi ca atare *p*H-ul masei de reacţie poate constitui parametrul de control al procesului.

La un raport dat $K_2O:P_2O_5$ în îngrăşămîntul lichid NPK se impune ca neutralizarea masei de reacţie pînă la $pH \cong 7$ să fie făcută atît cu soluţii de carbonat de potasiu cît şi cu amoniac.

Cercetările efectuate arată că soluţia NP industrială obţinută în procesul de descompunere a rocilor fosfatice cu acid azotic şi separarea parţială a azotatului de calciu prin răcire, poate fi folosită, după separarea calciului rezidual, la obţinerea îngrăşămintelor complexe lichide cu microelemente. Se înlocuieşte astfel materia primă de bază, acidul fosforic tehnic, produs mult mai scump şi deficitar.

Datele privind densitatea şi viscozitatea soluţiilor NP şi NPK pot fi folosite pentru calculul de proiectare a instalaţiei de obţinere a îngrăşămintelor complexe lichide cu microelemente.

Bibliografie

1. IOVI, A., Îngrăşăminte cu microelemente, Litografia I. P.Timişoara, 1982
2. IOVI, A., HAIDUC, C., PÂRLEA, G. şi NIMARĂ, A., Buletinul ştiinţific şi tehnnic al I.P.Timişoara, Seria chimie, 25 (39), nr.2, 1980, p.17
3. IOVI, A., NIMARĂ, A., URDEA, V., PRINCZ, E., MARTONI, E., MATEESCU, C. şi FRÎNCU, N., Rev. Chim., (Bucureşti), **35**, nr.1, 1984, p.39
4. IOVI, A., NIMARĂ, A. şi URDEA, V., Buletinul ştiinţific şi tehnic al I.P.Timişoara, Seria chimie, 31(45), nr.1-2, 1986, p.19
5. IOVI, A., NIMARĂ, A., URDEA, V., HAIDUC, C., Buletinul ştiinţific şi tehnic al I.P.Timişoara, Seria chimie, 33(47), nr.1-2, 1988, p.23
6. IOVI, A. şi HAIDUC, C., Tehnologia îngrăşămintelor minerale, Lucrări practice, Litografia I.P.Timişoara, 1983
7. xxx Fenomene de transfer şi utilaje în industria chimică, **II**, Lucrări practice, Litografia I.P.Timişoara, 1982.

Intrat în redacţie : 22.V.1991

DIANA RODICA CRISTE
ANCA BERCARU
ŞTEFANIA SPIRIDON

Studiu comparativ a trei metode spectrometrice de determinare a fierului în probe de natură biologică

C.Z. : 543.86

The present study aims at establishing an adequate analytical method for determining the iron content in the samples of mixed feeds, faeces and urine collected during a mineral balance experiment carried out on fattening pigs. In order to achieve this objective, results of these determinations obtained in three laboratories were statistically compared by three methods : molecular absorbtion spectrometry, atomic absorption spectrometry, and neutron activation.

Cunoaşterea şi înţelegerea proprietăţilor chimice ale substanţelor ce se găsesc în materialele biologice, transformările chimice care au loc în organismele vii şi rolul pe care-l joacă acestea în lumea vie, implică şi grefarea chimiei analitice pe teren biologic.

În literatura de specialitate sînt cunoscute metode de determinare spectrometrică a fierului folosind diferiţi reactivi de culoare: o - fenantrolină [1],$\alpha\alpha'$ dipiridil [1], sulfocianura de potasiu [2] pentru controlul calităţii furajelor; metamizolul (1-fenil -2, 3 dimetil -3 pirazolin-5-1-4-metilaminometansulfonat) [3] în analizele de ser, ferrozina pentru determinarea din ser [4] şi urină [5] şi 3 hidroxipicolinaldehidrazina [6].

Absorbţia atomică a început să fie utilizată în determinarea fierului din probele biologice încă din primii ani de la descoperirea sa [7]. Pregătirea probelor pentru analiză a cunoscut îmbunătăţiri succesive în funcţie de tipul probei: dacă pentru ser şi urină nu se pune problema solubilizării probelor, pentru probele de nutreţ, organe, oase etc., solubilizarea probelor devine o operaţie foarte importantă a analizei. Într-un studiu comparativ al metodelor de determinare a fierului în ficat [8] prin: spectrometrie, absorbţie atomică cu flacără şi absorbţie atomică fără flacără s-a ajuns la concluzia că cele trei metode dau rezultate acceptabile.

Una din metodele de analiză cele mai folosite în ultimul deceniu pentru determinarea elementelor minerale în probe biologice este activarea cu neutroni. Prin această metodă de analiză a fost determinat fierul în : urină [9], ser, păr şi oase[10], organe[11]. Analizele au fost efectuate din probe uscate [12], proaspete [13] sau precongelate înainte de analiză [14].

În această lucrare s-a urmărit alegerea unei metode analitice cît mai potrivite pentru determinarea fierului din probe de nutreţuri combinate, fecale şi urină pentru a obţine date cît mai precise în vederea utilizării lor în studiile de nutriţie şi metabolism mineral la animale. În acest scop s-au comparat statistic pe calculator,

Chim.DIANA RODICA CRISTE şi chim.ANCA BERCARU, Institutul de Biologie şi Nutriţie Animală - Bucureşti.
Chim.ŞTEFANIA SPIRIDON, Institutul de Fizică şi Inginerie Nucleară - Măgurele

folosind testele F şi T [15], rezultatele determinărilor obţinute prin trei metode spectrometrice, folosite în trei laboratoare diferite, spectrometria de absorbţie moleculară, spectrometria de absorbţie atomică cu flacără şi activarea cu neutroni.

Partea experimentală

Reactivi şi aparate

Pentru realizarea acestui studiu comparativ s-au folosit următoarele soluţii de reactivi şi aparate :
- soluţii de HCl 10%, H_2SO_4 25%, H_2O_2 3% şi KSCN 40%;
- soluţie standard de Fe^{3+} (Merck);
- spectrometru SPEKOL Carl Zeiss Jena;
- spectrometru de absorbţie atomică Pye- Unicam SP 2900;
- reactor UUR-S din IFIM Bucureşti, flux neutroni termici $1,1 \cdot 10^{11}$ n.cm^{-2} s^{-1}, timp 76 h; detector de Ge (Li) cu rezoluţie 3 Kev, analizator tip ORTEC;
- minicalculator Independent 1102 F.

În timpul unei experienţe de bilanţ energetic şi mineral desfăşurată pe nouă purcei (Marele Alb x Landrace) în greutate iniţială de $13,230 \pm 0,413$ kg, împărţiţi în trei loturi experimentale s-au recoltat într-una din săptămîni cîte 2 probe săptămînale medii pe lot de nutreţ combinat administrat, fecale şi urină.

Metodele de determinare

Pentru probele de nutreţ combinat (amestec omogen de furaje + 1% concentrat vitamino-mineral) s-au folosit următoarele metode de analiză:
- metoda spectrometrică cu sulfocianură de potasiu, utilizată în cadrul grupei metabolism mineral din I.B.N.A. ;
- metoda de absorbţie atomică cu flacără utilizată în cadrul laboratorului pentru controlul calităţii nutreţurilor combinate din I.B.N.A.;
- metoda activării cu neutroni folosită la IFIM.

Analiza fecalelor şi a urinei s-a făcut prin primele două metode prezentate mai sus, în laboratoarele citate. Prelucrarea statistică a rezultatelor s-a făcut pe calculator.

Analizele efectuate

N u t r e ţ u l c o m b i n a t. S-au recoltat la începutul săptămînii experimentale cîte 2 probe de 200 g nutreţ combinat/lot care au fost uscate în etuvă la 60^{0}C timp de 48 h. După răcire probele au fost măcinate foarte fin şi apoi au fost supuse analizei prin activare cu neutroni. Iradierea probelor şi a etaloanelor în reactor s-a făcut timp de 76 h la un flux de neutroni termici de $1,1.10^{11}$ n.cm^{-2}s^{-1}. Măsurătorile prin spectrometrie gamma s-au efectuat după un timp de dezactivare de 30 zile cu ajutorul unui detector de Ge(Li) cuplat la un analizor cu 4096 canale.

În vederea analizei prin metodele spectrometrică şi spectrometrică de absorbţie atomică, proba uscată şi măcinată a fost dezagregată. Dezagregarea s-a făcut în modul următor: 5 g nutreţ au fost calcinate la 550^{0}C timp de 8 h.Cenuşa astfel obţinută a fost dizolvată într-o soluţie de HCl 10% şi adusă la balon cotat de 100 ml. Din proba dizolvată s-a analizat fierul atît spectrometric cu sulfocianură de potasiu 40% (proaspăt preparată) în prezenţa H_2O_2 3% (absorbanţa s-a citit imediat la λ = 467 nm faţă de proba martor) cît şi prin absorbţie atomică cu flacără (λ = 372 nm).

F e c a l e l e. S-au recoltat de la ficare porc timp de o săptămînă. În recipientul în care au fost păstrate s-a pus un tampon îmbibat cu cloroform pentru a-şi păstra calitatea de la recoltare. La sfîrşitul săptămînii s-au omogenizat foarte bine şi s-au recoltat cîte două probe de 300 g/lot. Probele de fecale au fost uscate în etuvă la 60^{0}C. După uscare s-au măcinat fin. Pregătirea lor în continuare pentru analiză prin spectrometrie şi absorbţie atomică s-a făcut ca şi pentru probele de nutreţ combinat, metodele de analiză fiind aceleaşi.

U r i n a. S-au recoltat probe medii pe lot timp de o săptămînă în recipiente în care s-a adăugat 1 ml H_2SO_4 25% pentru fiecare 100 ml urină recoltată, pentru păstrarea calităţii probelor. Pentru analiza fierului

Tabelul 1

COMPARAREA METODELOR DE ANALIZĂ UTILIZATE ÎN DETERMINAREA FIERULUI DIN NUTREŢ COMBINAT

Metoda	Datele analitice, mg Fe % probă uscată						$\bar{x}$	S	Cv, %	i, %
Spectrometrică	64,00	50,25	39,66	43,00	48,75	46,25	48,65	8,45	17,36	7,09
Absorbţie atomică	60,00	50,70	54,60	54,00	66,00	48,00	55,55	6,52	11,75	4,79
Activare cu neutroni	41,37	44,52	33,43	44,52	41,67	37,94	40,58	4,26	10,51	4,29

Notă : x = media aritmetică; S = abaterea standard; Cv = coeficient de variaţie; i = indicele de precizie.

spectrometric probele de urină au fost uscate (la 60^0C), calcinate şi dizolvate ca şi probele de nutreţ combinat. Reactivul folosit şi condiţiile de lucru au fost aceleaşi. Analiza urinei prin absorbţie atomică s-a făcut direct din probele recoltate care au fost doar diluate în proporţie de 1:2 cu H_2O bidistilată. Condiţiile tehnice ale analizei sînt prezentate la probele de nutreţ combinat.

Rezultate şi discuţii

Rezultatele obţinute la determinarea fierului din nutreţuri combinate prin cele trei metode folosite sînt prezentate în tabelul 1.

Comparaţia statistică a celor trei şiruri de valori înscrise în tabelul 1 arată menţinerea coeficienţilor pentru variabilitate în limitele acceptabile. Comparînd rezultatele prin testul statistic F s-a constatat că cele trei şiruri de date au aceeaşi distribuţie statistică, deci pentru toate cele 3 şiruri se poate aplica în continuare testul T. La aplicarea testului T s-a constatat că mediile datelor obţinute prin metoda spectrometrică nu diferă semnificativ faţă de cele obţinute prin metoda absorbţiei atomice dar se deosebesc semnificativ de cele obţinute prin activare cu neutroni.

Tabelul 2 prezintă rezultatele obţinute în analiza fecalelor prin spectrometrie şi absorbţie atomică. Datele înscrise în acest tabel arată că ambele şiruri au coeficienţii pentru variabilitate asemănători şi nu ies din limitele acceptabile. Aplicînd datelor înscrise în cele două şiruri succesiv testul F şi testul T se constată că şirurile au aceeaşi distribuţie statistică, deci mediile nu diferă semnificativ.

În tabelul 3 sînt prezentate datele obţinute în urma analizei fierului din urină prin spectrometrie şi absorbţie atomică. Făcînd aceleaşi interpretări statistice ca în cazul datelor obţinute pentru fecale s-a constatat că dispersiile şi mediile şirurilor nu diferă semnificativ între ele.

Tabelul 2

COMPARAREA METODELOR DE ANALIZĂ UTILIZATE ÎN DETERMINAREA FIERULUI DIN FECALE

Metoda	Datele analitice, mg Fe % probă uscată						$\bar{x}$	S	Cv, %	i, %
Spectrometrică	242	308	302	289	252	277	277,4	8,11	10,26	-
Absorbţie atomică	240	242	280	245	300	261	261,4	7,35	10,37	-

Tabelul 3

COMPARAREA METODELOR DE ANALIZĂ UTILIZATE ÎN DETERMINAREA FIERULUI DIN URINĂ

Metoda	Datele analitice, mg Fe/100 ml urină						$\bar{x}$	S	Cv %	i, %
Spectrometrică	13,60	4,25	8,62	7,36	3,77	1,48	6,51	4,32	66,34	27,08
Absorbţie atomică	9,20	3,80	7,80	8,00	1,10	2,04	5,32	3,44	64,67	26,40

Concluzii

Toate cele trei metode spectrometrice utilizate: spectrometria de absorbţie moleculară, spectrometria d absorbţie atomică cu flacără şi activarea cu neutroni pentru determinarea fierului din nutreţ combinat au da rezultate acceptabile, dar concordanţa între datele obţinute în cele trei laboratoare a fost mai mare în cazu absorbţiei atomice şi a activării cu neutroni.

Ambele metode folosite în cele două laboratoare pentru determinarea fierului din fecale au dat rezultate bun care au concordat între ele.

Se poate concluziona că şi pentru analiza urinei spectrometria şi absorbţia atomică cu flacără au dat rezultat comparabile atît din punct de vedere al metodei, cît şi al concordanţei între cele două laboratoare care a efectuat analiza.

Bibliografie

1. PETRESCU, C., TASCENCO, V., SAGHIN, F., FEREDEAN, I. şi LUPAN, L., Analiza tehnică a nutreţurilor, 1967, p.159.
2. SPIRIDON, Gh., CIUPERCESCU, V. şi GHEORGHE, M., Controlul calităţii nutreţurilor, 1981, p.140
3. FAYAZ, A.B., Anal.Chim.Acta, **3**, 1980, p.250.
4. KOOPMAN, B.J., HINDRIKX, F.R., LOKERSE, Y. G., WOLTHERS, G.E. şi ORVERDIJK, J.F., Clin.Chem. **31**, nr.12, 1985, p.2030.
5. GRISLER, R., FERRARI, M., ANGELO, C. şi RAVAZZANI, V., Qnd.Selevo Diagn.Clin.Lab., **18**, nr.4, 1982, p.383.
6. BOSCH OBJEDA, C. şi DE TORRES, A., AFINIDAD, **44**, nr.411, 1987, p.434.
7. CHRISTIAN, G.D. şi FELDMAN, F.J., Anal.Chim.Acta, **40**, 1968, p.173.
8. KREEFTENBERG, H.G., KOOPMAN, B.J., HUIZENGA, J.R., VAN VILSTEREN, T., WOLTHERS, B.G. şi GIPS, C.H., Chim.Acta, **144**, nr.2-3, 1984, p.255
9. WARD, N.I., J.Micronutr.Anal., **2**, nr.3, 1986, p. 211.
10. MUNTAN, H., SCHRAMEL, P., BRAETTER, P. şi KNAPP, G., Trace Elem.Anal.Chim.Med.Biol., 1983, p.819.
11. PIETRA, R., VBERTALLI, L., MANAKTALA, P. şi SABBIONI, E., Comm.Enr. Communities (Ref.) Cnr., EVR 9211, 1984, p.28.
12. SIRIPONE, C.I., WALS, G.D. şi DAS, N.A., J.Radioanal.Nucl.Chem., **79**, nr.1, 1983, p.35.
13. CZANDERNA, M., J. Radioanal.Nucl.Chem., **89**, nr.1, 1985, p.13
14. SUN, XINZHIJ., SU, HONHYNAN., GO, SHILING. şi SU LONGNENGI LIN, GUODOUG, HE HUAXNG YU FANGSHE HUAXNE, **6**, nr.4, 1984, p.223.
15. CONSTANTINESCU, I., GOLUMBOVICI, D., MILITARU, C., Prelucrarea datelor experimentale cu calculatoare numerice, 1980.

Intrat în redacţie :13.VI.1990

GHEORGHE BEIZADEA
OANA IOACHIMESCU

Aplicaţii ale metodei potenţiostatice la studiul coroziunii galvanice a unor aliaje de aluminiu uzuale

C.Z. : 541.138.2

This paper is proposing a galvanic corrosion study on metallic couples of the aluminium stainless steel or copper alloy type, by applying directly the potentiostatic method, i.e. shortcircuiting the two metals in the galvanic couple through the potentiostat.
Thus the values of the galvanic currents developed by each couple, and consequently the compatibility of the tested metallic materials, were estimated.

Coroziunea accelerată a două metale cuplate electric şi expuse unui mediu agresiv este una dintre cele mai severe forme de coroziune. Este necesară evaluarea cantitativă a acestei forme de coroziune pentru diferite cupluri galvanice. S-a constatat că mărimea curentului galvanic furnizat de cuplu nu depinde doar de diferenţa de potenţial a celor două metale care fac parte din cuplu, ci şi de parametrii cinetici referitori la procesul de coroziune a metalelor necuplate [1].

Curentul maxim de coroziune pentru un element galvanic (curent galvanic limită) se determină utilizînd diagramele Evans construite din curbele de polarizare trasate pentru perechea de metale [2]. Curentul maxim de coroziune se determină din punctul de intersecţie a curbelor anodică şi catodică pentru cele două metale, punct în care diferenţa de potenţial dintre ele se anulează [3].

În această lucrare se propune o utilizare directă a metodei potenţiostatice, ceea ce implică funcţionarea electrodului auxiliar ca electrod de referinţă, cele două metale ale cuplului galvanic fiind astfel scurtcircuitate prin potenţiostat. În acest mod, curentul maxim de coroziune al elementului galvanic respectiv se poate măsura direct şi se poate, de asemenea, urmări evoluţia lui în timp [4].

Sînt prezentate astfel de studii de coroziune galvanică pentru cinci tipuri de aliaje de aluminiu uzuale, cuplate cu oţeluri inoxidabile, bronzuri şi alame, în soluţie de NaCl 3%, aerată, la temperatura de 20^0C.

Partea experimentală

Aliajele de aluminiu studiate au fost următoarele:
AlMg5, AlMg2Cr (Al 5052), AlCu4MgTi, AlSiMgMn (Anticorodal) şi AlCu4Mg2 (Dural sau Al 2024).
Compoziţia chimică a acestor aliaje de aluminiu este prezentată în tabelul 1.

Ing.GHEORGHE BEIZADEA şi chim.OANA IOACHIMESCU, Academia Română. Institutul de Chimie Fizică.

Tabelul 1

COMPOZIŢIA CHIMICĂ (%) A ALIAJELOR DE ALUMINIU UTILIZATE

Tip aliaj	Mg	Cu	Si	Zn	Cr	Mn	Fe	Ti
AlMg5	4,6-5,6	0,10	0,50	0,20	0,1-0,2	0,1-0,3	0,70	-
AlMg2Cr	2,52	0,02	0,17	0,03	0,29	0,008	0,25	0,008
AlCu4MgTi	0,24	4,30	0,16	0,03	-	0,010	0,37	0,170
AlSiMgMn	0,5-1,0	0,10	1,00	0,20	0,10	0,2-1,0	0,50	0,050
AlCu4Mg2	1,2-1,8	4,20	0,50	0,20	0,10	0,3-0,9	0,50	-

Tabelul 2

COMPOZIŢIA CHIMICĂ (%) A OŢELURILOR INOXIDABILE UTILIZATE SPRE A FI CUPLATE CU ALIAJELE DE ALUMINIU

Tip de oţel	C	Mn	P	S	Si	Cr	Ni	Mo	Ti
8Cr170	0,08	0,30	0,011	0,004	0,30	16,25	-	-	-
2NiCr175	0,04	1,06	0,025	0,007	0,74	17,38	9,69	-	-
10TiNiCr180	0,07	1,27	0,029	0,005	0,44	17,49	8,96	-	0,53
10TiMoNiCr175	0,08	1,44	0,024	0,009	0,51	18,06	11,7	2,25	0,42

Tabelul 3

COMPOZIŢIA CHIMICĂ (%) A ALIAJELOR DE CUPRU (ALAME ŞI BRONZURI) UTILIZATE SPRE A FI CUPLATE CU ALIAJELE DE ALUMINIU

Tip aliaj	Cu	Pb	Sn	Zn	Mn	Fe	Al
Am63	62,0-65,0	-	-	rest	-	-	-
AmXTO	58,0-63,0	0,8-1,75	0,5-1,2	rest	-	-	-
AmXTl	53,0-59,0	-	-	rest	1,5-2,8	0,2-0,5	0,5-1,0
Bzl4T	rest	-	14,0	-	-	-	-
Bz9ZnT	rest	-	9,0	5,0	-	-	-

Materialele metalice cu care aceste aliaje de aluminiu au fost cuplate sînt următoarele:

- oţelurile inoxidabile de tip: 8Cr170 (W.1.4016), 2NiCr175 (W.1. 4301), 10TiNiCr180 (W.1.4541) şi 10TiMoNiCr 175 (W.1.4571);
- alame de tip Am63, AmXTO şi AmXT1;
- bronzuri de tip Bz14T şi Bz9ZnT.

Compoziţia acestor materiale este prezentată în tabelele 2 şi 3.

Electrozii metalici, avînd o suprafaţă de $4cm^2$ (aceeaşi pentru ambele metale ale cuplului), fixaţi în tuburi de sticlă, au fost imersaţi într-o soluţie aerată de clorură de sodiu 3%, în condiţii statice şi la temperatura de 20^0C.

Pentru aplicarea metodei potenţiostatice direct pe cuplul galvanic, unul dintre cei doi electrozi metalici din componenţa cuplului a funcţionat ca electrod de lucru, iar celălalt ca electrod auxiliar; în acelaşi timp, s-au scurtcircuitat intrările din potenţiostat pentru electrodul de referinţă şi electrodul auxiliar, acesta funcţionînd deci şi ca electrod de referinţă. Se realizează astfel condiţiile curentului de scurtcircuit măsurat cu un instrument cu rezistenţă interioară zero, deci tocmai situaţia corespunzătoare punctului de intersecţie din diagramele Evans.

Se fixează, din potenţiostat, diferenţa de potenţial dintre cei doi electrozi egală cu zero, deci condiţia de curent maxim de coroziune. Această valoare de potenţial, odată fixată, este controlată cu ajutorul unui milivoltmetru electronic cu rezistenţă de intrare mare (10M Ω). Concomitent, cu ajutorul unui înregistrator, se evaluează curentul galvanic rezultat şi evoluţia sa în timp.

Rezultate şi discuţii

În figurile 1-10 sînt prezentate curbele de evoluţie în timp a curentului galvanic, obţinute pe înregistrator, pentru cele cinci tipuri de aliaje de aluminiu cuplate cu oţelurile inoxidabile menţionate, precum şi cu aliajele de cupru (bronzuri şi alame).

În tabelul 4 se prezintă valorile medii ale curenţilor galvanici astfel înregistraţi, precum şi diferenţele de potenţial măsurate iniţial între cele două metale cuplate. De asemenea, au fost măsurate valorile pentru potenţialele staţionare ale tuturor metalelor individuale, înainte de a fi cuplate.

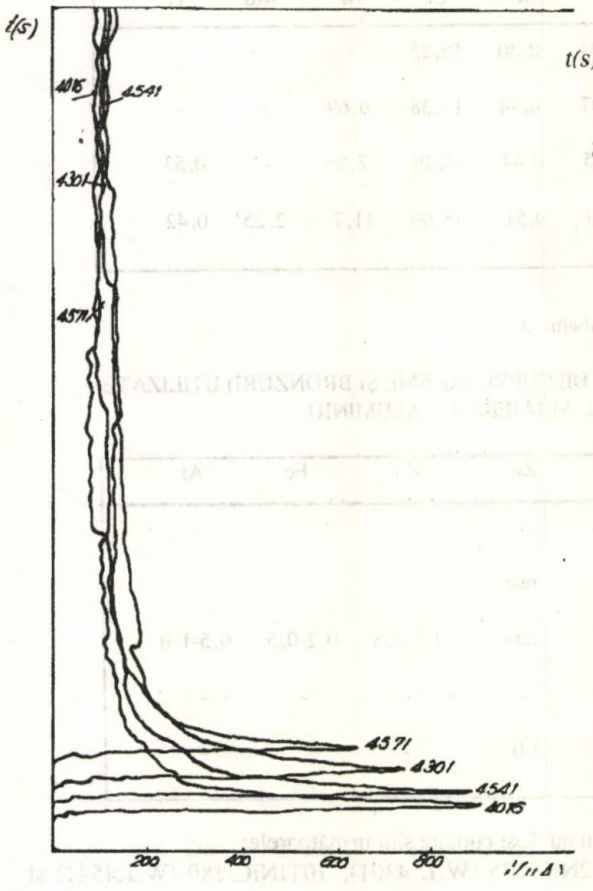


Fig.1.Curbele de evoluţie în timp a curenţilor galvanici pentru aliajul AlMg5 cuplat cu oţelurile inoxidabile, în soluţie NaCl 3% obţinute la înregistrator

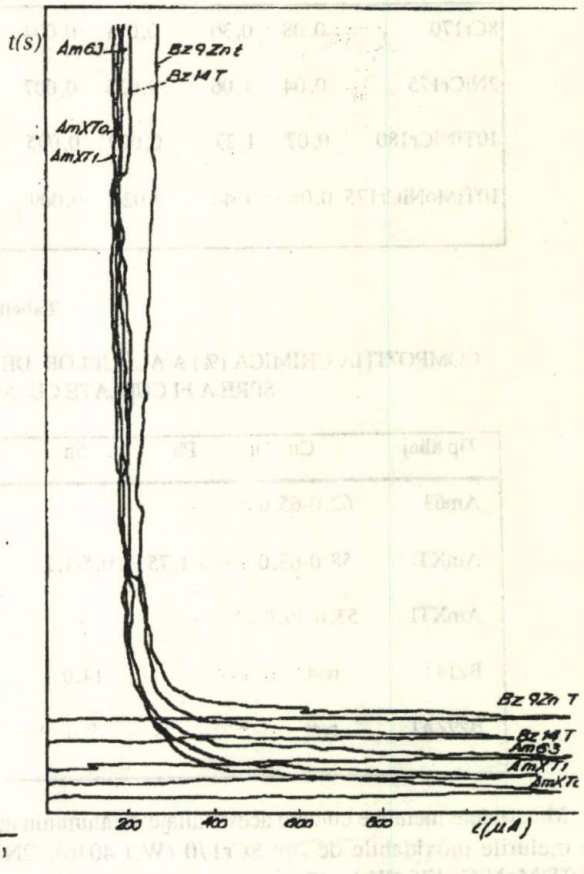


Fig.2. Curbele de evoluţie în timp a curenţilor galvanici pentru aliajul AlMg5 cuplat cu alamele şi bronzurile, în soluţie NaCl 3%, obţinute la înregistrator

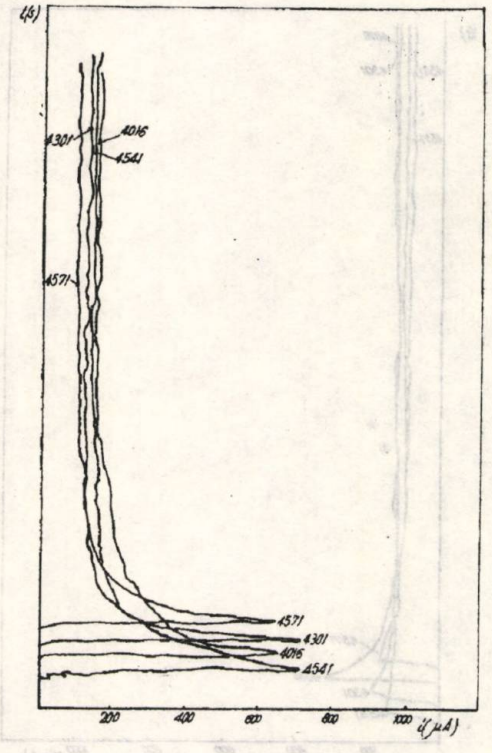


Fig.3.Curbele de evoluţie în timp a curenţilor galvanici pentru aliajul AlMg2Cr cuplat cu oţelurile inoxidabile, în soluţie NaCl 3%, obţinute la înregistrator

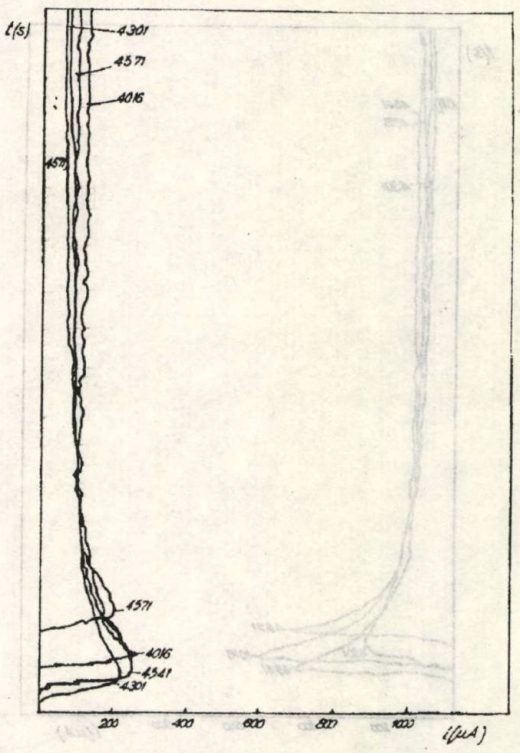


Fig.5.Curbele de evoluţie în timp a curenţilor galvanici pentru aliajul AlCu4MgTi cuplat cu oţelurile inoxidabile, în soluţie NaCl 3%, obţinute la înregistrator

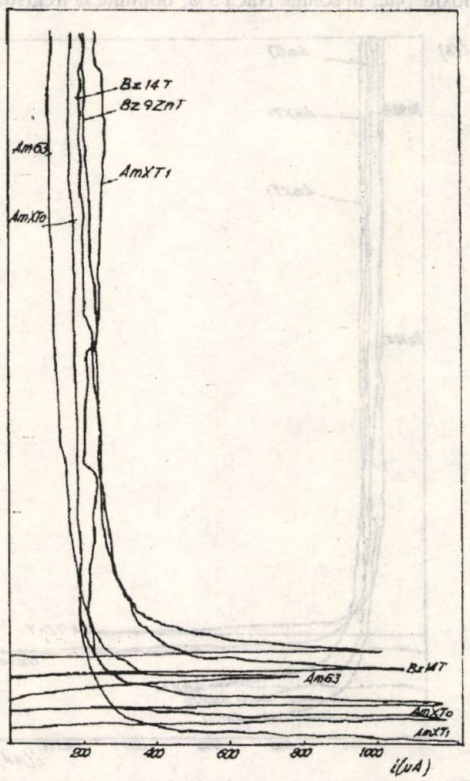


Fig.4.Curbele de evoluţie în timp a curenţilor galvanici pentru aliajul AlMg2Cr cuplat cu alamele şi bronzurile, în soluţie NaCl 3%, obţinute la înregistrator

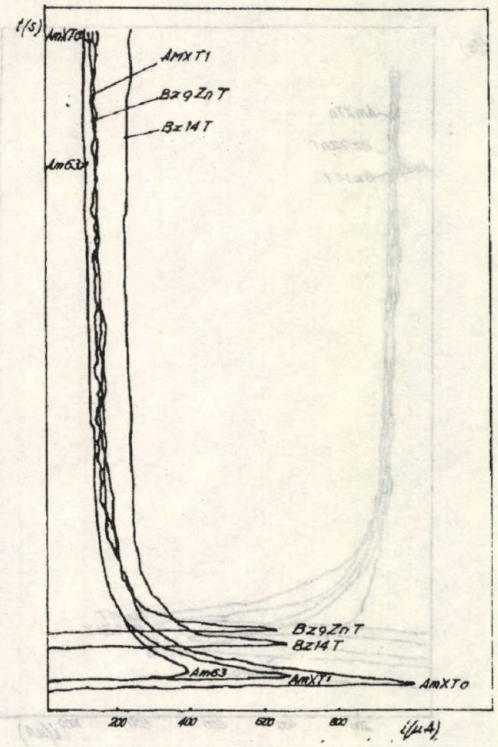


Fig.6.Curbele de evoluţie în timp a curenţilor galvanici pentru aliajul AlCu4MgTi cuplat cu alamele şi bronzurile, în soluţie NaCl 3%, obţinute la înregistrator

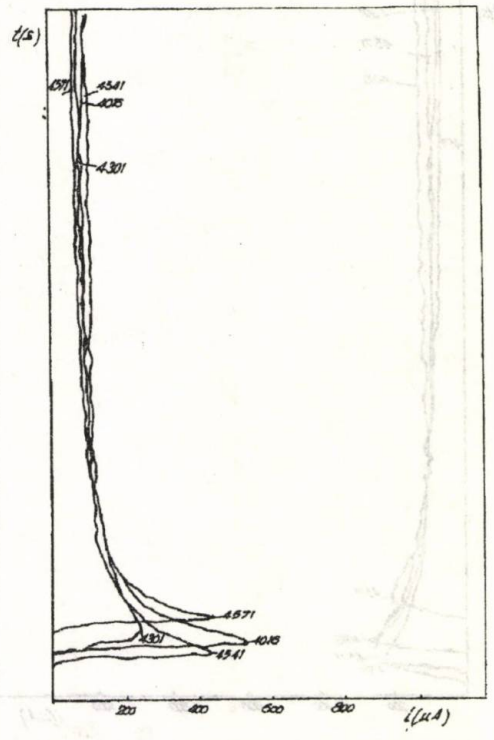


Fig.7.Curbele de evoluţie în timp a curenţilor galvanici pentru aliajul AlSiMgMn cuplat cu oţelurile inoxidabile,în soluţie NaCl 3%, obţinute la înregistrator

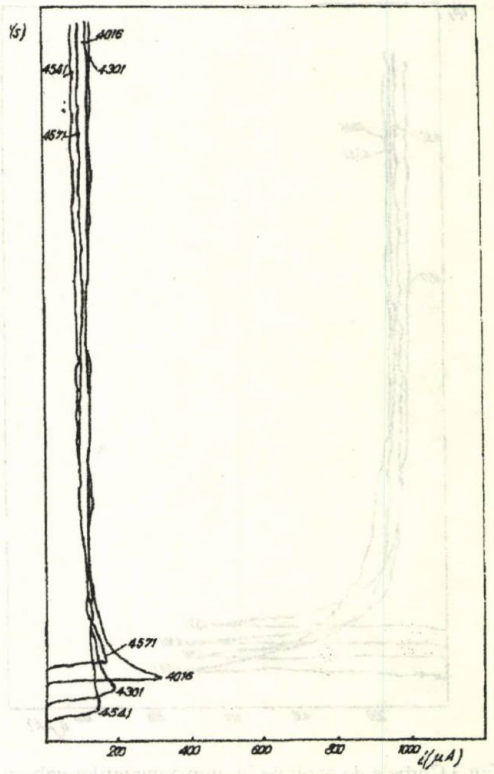


Fig.9.Curbele de evoluţie în timp a curenţilor galvanici pentru aliajul AlCu4Mg2 cuplat cu oţelurile inoxidabile, în soluţie NaCl 3%, obţinute la înregistrator

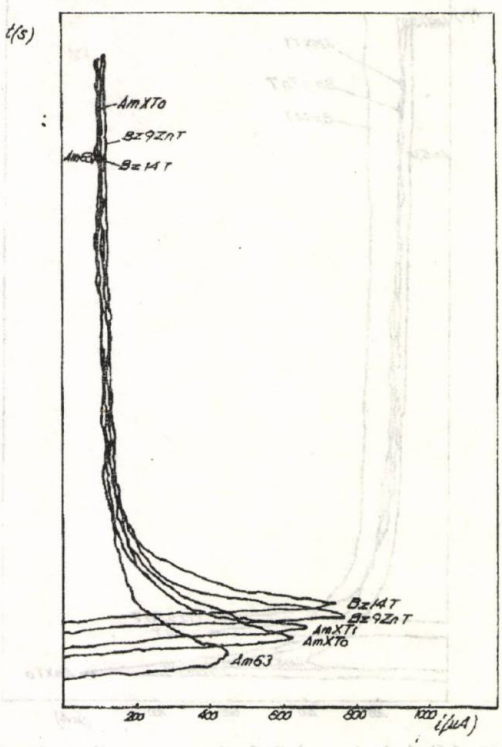


Fig.8.Curbele de evoluţie în timp a curenţilor galvanici pentru aliajul AlSiMgMn cuplat cu alamele şi bronzurile,în soluţie NaCl 3%, obţinute la înregistrator

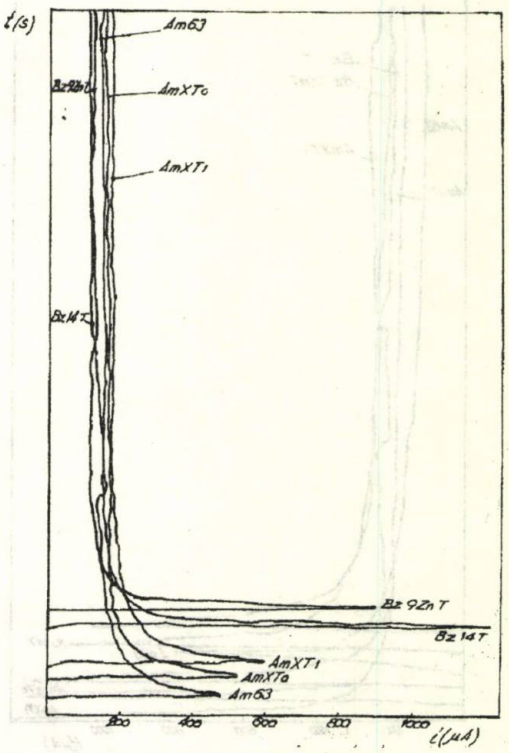


Fig.10.Curbele de evoluţie în timp a curenţilor galvanici pentru aliajul AlCu4Mg2 cuplat cu alamele şi bronzurile,în soluţie NaCl 3%, obţinute la înregistrator

Tabelul 4

VALORILE MEDII ÎNREGISTRATE PENTRU CURENȚII GALVANICI (μA) ȘI DIFERENȚELE DE POTENȚIAL MĂSURATE (mV) ÎNTRE CELE DOUĂ METALE CUPLATE.

Aliaj aluminiu	Cuplat cu	i_g	$\Delta\phi$
AlMg5	8Cr170	100	-490
	2NiCr175	105	-650
	10TiNiCr180	130	-630
	10TiMoNiCr175	100	-603
	Am63	178	-545
	AmXTO	120	-545
	AmCTl	103	-523
	Bz14T	200	-530
	Bz9ZnT	270	-535
AlMg2Cr	8Cr170	175	-422
	2NiCr175	120	-640
	10TiNiCr180	150	-630
	10TiMoNiCr175	100	-625
	Am63	116	-520
	AmXTO	180	-530
	AmXTl	235	-510
	Bz14T	200	-620
	Bz9ZnT	220	-580
AlCu4MgTi	8Cr170	122	-340
	2NiCr175	85	-520
	10TiNiCr180	82	-510
	10TiMoNiCr175	98	-510
	Am63	103	-420
	AmXTO	120	-425
	AmXTl	140	-410
	Bz14T	220	-425
	Bz9nT	118	-505
AlSiMgMn	8Cr170	90	-565
	2NiCr175	90	-560
	10TiNiCr180	100	-610
	10TiMoNiCr175	70	-605
	Am63	105	-510
	AmXTO	111	-520
	AmXTl	105	-520
	Bz14T	110	-510
	Bz9ZnT	120	-550
AlCu4Mg2	8Cr170	120	-470
	2NiCr175	135	-475
	10TiNiCr180	80	-462
	10TiMoNiCr175	98	-475
	Am63	150	-365
	AmXTO	155	-390
	AmXTl	180	-380
	Bz14T	105	-385
	Bz9ZnT	130	-400

Tabelul 5

VALORILE POTENŢIALELOR DE COROZIUNE MĂSURATE PENTRU METALELE NECUPLATE, ÎN SOLUŢIE DE CLORURĂ DE SODIU 3%

Metal	*Ecor*, mV
AlMg5	-690
AlMg2Cr	-730
AlCu4MgTi	-720
AlSiMgMn	-650
AlCu4Mg2	-600
8Cr170	-140
2NiCr175	-100
10TiNiCr180	-60
10TiMoNiCr175	-80
Am63	-200
AmXTO	-190
AmXTl	-200
Bz14T	-190
Bz9ZnT	-175

Măsurarea s-a efectuat în soluţie de clorură de sodiu 3%, la temperatura de 20^0C, faţă de electrodul de referinţă de calomel saturat. Aceste valori de potenţial sînt prezentate în tabelul 5.

În general, se consideră că se poate evalua mărimea curentului galvanic, pentru un cuplu de două metale, pe baza diferenţei potenţialelor metalelor necuplate [5]. De fapt, reacţiile de coroziune sînt controlate şi de cinetica reacţiilor de oxidare, deci de dizolvare a metalului mai activ, respectiv de reducere, care are loc pe metalul mai nobil.

Într-adevăr, dacă se consideră că aceste reacţii sînt doar de transfer de sarcină şi se observă o comportare de tip Tafel, atunci mărimea curentului galvanic este determinată de vitezele de coroziune ale metalelor necuplate (i^A_{cor} şi i^C_{cor}) şi de diferenţa dintre potenţialele lor de coroziune, conform relaţiei: [6]:

$$i^A_g = i^A_{cor}{}^{\frac{b_a}{b_a + b_c}} \cdot i^C_{cor}{}^{\frac{b_c}{b_a + b_c}} \cdot \frac{A^C}{A^A} \exp\left(\frac{\phi^C_{cor} - \phi^A_{cor}}{b_a + b_c}\right)$$

unde b_a şi b_c sînt pantele Tafel pentru procesele de oxidare respectiv de reducere, ϕ^A_{cor} şi ϕ^C_{cor} sînt potenţialele de coroziune ale celor două metale necuplate şi A^C/A^A raportul ariilor lor.

Pentru cazul controlului de difuziune însă, curentul galvanic i^A_g va fi independent de diferenţa de potenţial ($\phi^C_{cor} - \phi^A_{cor}$). Rezultă că seriile galvanice bazate pe potenţialele de coroziune ale metalelor reprezintă doar un criteriu de apreciere calitativ.

Într-adevăr, analizînd valorile potenţialelor de coroziune măsurate pentru metalele necuplate, prezentate în tabelul 5, se remarcă faptul că, dintre aliajele de aluminiu studiate, cele mai electronegative sînt AlMg2Cr şi AlCu4MgTi. Pe de altă parte, dintre materialele cu care aliajele de aluminiu sînt cuplate, cele mai electropozitive sînt oţelurile inoxidabile tip 10TiNiCr180 şi 10TiMoNiCr175. S-ar impune deci ca din cuplarea acestor aliaje de aluminiu cu aceste două tipuri de oţeluri inoxidabile să rezulte cele mai mari valori ale curentului galvanic. În realitate, aşa cum se poate observa din tabelul 4, pentru aliajele de aluminiu menţionate, curenţii galvanici cu cele mai mari valori rezultă din cuplarea lor cu bronzurile şi

nu cu oţelurile inoxidabile. Dimpotrivă, cuplarea tuturor aliajelor de aluminiu testate cu oţelurile inoxidabile conduce la efecte galvanice mai slabe decît pentru aliajele de cupru. Cauza este datorată faptului că potenţialele de coroziune pentru fiecare material metalic în parte sînt influenţate de dezvoltarea produşilor de coroziune pe suprafaţă, în timp. Pentru oţelurile inoxidabile, potenţialul măsurat depinde de filmul pasiv a cărui grosime variază de la un punct la altul pe suprafaţa metalică.

Se remarcă deci, că cel mai mare pericol de cuplare cu aliajele de aluminiu îl prezintă, în general, bronzurile, mai ales în ceea ce priveşte aliajele AlMg5, AlMg2Cu, AlMgCu4Ti (valori medii ale curenţilor galvanici de 225 μA). Urmează apoi alamele, cu accent pe AmXTl (conţinînd aluminiu şi mangan), care dau valori medii ale curenţilor galvanici de 140 μA. În ceea ce priveşte oţelurile inoxidabile testate, curenţii galvanici cei mai mari rezultă din cuplarea cu aliaje de aluminiu a oţelului feritic 8Cr170; celelalte trei tipuri de oţeluri, austenitice, prezintă cei mai mici curenţi galvanici rezultaţi din cuplarea cu aliaje de aluminiu (valori medii de 100 μA).

Trecînd în revistă comportarea, în cadrul diferitelor cupluri galvanice a aliajelor de aluminiu de diverse compoziţii luate în studiu, se remarcă faptul că cele mai mici valori pentru curenţii galvanici apar, aşa cum este de aşteptat, la aliajele cu potenţiale de coroziune, în stare necuplată, mai electropozitive: AlCu4Mg2 şi AlSiMgMn, faţă de aliajele cele mai electronegative (AlCu4MgTi şi AlMg2Cr). Aliajul AlSiMgMn (-650mV) dezvoltă, la cuplarea cu oţelurile inoxidabile, un curent de valoare medie de 90 μA, în timp ce aliajul AlMg2Cu (-730mV), în aceeaşi situaţie, dezvoltă un curent mediu de 140 μA.

Concluzii

Aplicarea directă a tehnicii potenţiostatice la evaluarea curenţilor galvanici dezvoltaţi prin cuplarea unei serii de cinci aliaje de aluminiu cu oţeluri inoxidabile, alame şi bronzuri, în soluţie de clorură de sodiu 3%, a permis aprecierea extinderii fenomenului de coroziune galvanică la aceste aliaje. În cele mai multe cazuri, valorile curenţilor galvanici, astfel obţinuţi, nu se corelează cu valoarea diferenţei de potenţial dintre materialele metalice necuplate.

Acelaşi aliaj de aluminiu cuplat cu patru tipuri de oţeluri inoxidabile, trei tipuri de alame şi două tipuri de bronzuri dezvoltă curenţii galvanici de valorile cele mai mari pentru bronzuri, urmînd apoi în ordine alamele şi oţelurile inoxidabile.

Pe de altă parte, din seria de aliaje de aluminiu testate, cea mai mare extindere a coroziunii galvanice la cuplare o prezintă aliajele AlMg5 şi AlMg2Cr, cel mai puţin corodat fiind AlSiMgMn.

Aceste rezultate duc la ideea necesităţii studierii fiecărui cuplu galvanic în parte, în mediul respectiv, în scopul stabilirii compatibilităţii între ele a materialelor metalice, pericolul de coroziune galvanică neputînd fi estimat doar pe baza valorilor potenţialelor de coroziune pentru materialele necuplate.

Bibliografie

1. EVANS, U.R., The Corrosion and Oxidation of Metals, Londra, , 1960, p.187
2. LAQUE, F.L., Marine Corrosion, Causes and Prevention, New York, 1975, p.177
3. MANSFELD, F., şi KENKEL, J.V., Corr. SCi., **15**, nr.3, 1975, p.183
4. MANSFELD, F. şi KENKEL, J.V., Corrosion, **31**, nr.8, 1975, p.298
5. MANSFELD, F., Corrosion, **27**, 1971, p.436
6. MANSFELD, F., HENGSTEMBERG, D.H şi KENKEL, J.V., Corrosion, **30**, nr.10, 1974, p.343

Intrat în redacţie : 4.IX.1991

GHEORGHE SOARE
VALENTIN COTÂRȚĂ

Modelarea transferului de masă în procesele electrochimice cu degajare de gaz la electrod

C.Z. : 541.13

A mass transfer mechanism taking place in the electrochemical processes, with gas release at the electrode, is proposed for the operating range where the process is electrochemically controlled .
According to the proposed mechanism, the interfacial forces developed at the electrode, play an important part.
Under the action of these forces, the liquid microlayer at the gas-bubble basis is having a complex movement governing the mass transfer process.
A physical and a mathematical model, whose solution resulted in a relation for the calculation of the mass transfer coefficient for the microstat area.The theoretical relation obtained is compared to the experimental data. There is a good agreement between the theory and experiments.

În literatura de specialitate, modelarea transferului de masă în procesele electrochimice cu degajare de gaz la electrod este abordată prin analogie cu procesele de transfer de masă neînsoțite de transfer de sarcină electrică [1].

Stefan şi Vogt [2] au propus un mecanism pentru transferul de masă, controlat difuzional, în timpul formării bulelor pe suprafața electrodului. Se consideră că etapa cea mai importantă este difuzia speciei active la suprafața electrodului, unde are loc transferul de sarcină electrică. Conform acestui model, transferul de masă la un electrod pe care se formează bule de gaz este analog cu procesul de nucleație de la fierberea lichidelor.

Hidrodinamica este cea generată de periodicitatea fenomenului de nucleație, iar coeficientul de transfer de masă nu depinde de densitatea de curent.

În această lucrare se propune un mecanism al transferului de masă, care are loc în procesele electrochimice cu degajare de gaz la electrod din domeniul densităților relativ mici de curent, în care procesul este controlat electrochimic şi coeficientul de transfer de masă depinde de densitatea de curent. Acest mecanism este o adaptare a celui propus în [3] şi [4] pentru transferul de căldură la fierberea nucleată a lichidelor.

ing. GHEORGHE SOARE şi ing. VALENTIN COTÂRȚĂ, Universitatea Politehnică - Bucureşti. Facultatea de Chimie Industrială

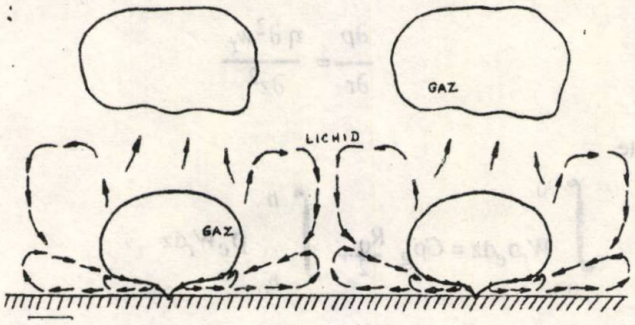


Fig.1. Modelul fizic

Modelul fizic

Echilibrul dintre forţele ce acţionează asupra unei bule de gaz în creştere pe un centru activ de pe o suprafaţă solidă duce la formarea unui microstrat de lichid, care se interpune între solid şi gaz.

În procesele electrochimice cu generare de gaz la electrod, bulele cresc într-un strat de lichid în care concentraţia gazului dizolvat, rezultat în urma proceselor de la electrod, este mai mare decît concentraţia de saturaţie. Diferenţa dintre concentraţia de suprasaturaţie şi cea de saturaţie reprezintă forţa motrice a desorbţiei gazului la interfaţa gaz-lichid a bulei. Desorbţia produce o variaţie a concentraţiei gazului pe interfaţă, deci, un gradient de concentraţie. Acesta generează un gradient de tensiune superficială, care pune în mişcare lichidul de la suprafaţa microstratului (zona cu tensiune superficială mică se extinde) şi prin transfer de cantitate de mişcare este antrenat tot lichidul din microstrat, aşa cum se indică în figura 1. În microstrat lichidul curge cu o viteză uniformă, deoarece mişcarea are ca "motor" gradientul de tensiune superficială, iar la ieşirea din microstrat curgerea este decelerată datorită frecărilor.

În zona cu microstrat (cea ocupată de bulă) lichidul formează o celulă rotitoare din motive de continuitate.

În zona de influenţă (cea adiacentă) se formează o a doua celulă rotitoare datorită existenţei unor centre active de nucleaţie, vecine. Cu cît densitatea centrelor active este mai mare, cu atît zona de influenţă are o pondere mai mică în suprafaţa electrodului.

Desprinderea bulei de gaz de pe centrul activ şi deplasarea ascensională a acesteia prin lichid generează un alt tip de curgere şi o a treia celulă rotitoare, care pe lîngă influenţa asupra celorlalte celule favorizează transportul speciilor electrochimic active la electrod.

Aşadar, curgerea lichidului în imediata vecinătate a electrodului este complexă şi se realizează prin intermediul a trei celule rotitoare ce concurează cu ponderi diferite la alimentarea interfeţei gaz-lichid cu lichid supraconcentrat în gaz.

Modelul matematic

Pentru formularea modelului matematic al procesului din zona cu microstrat, se fac următoarele ipoteze simplificatoare:

- procesul decurge în regim staţionar şi izoterm;
- viteza este independentă de rază;
- microstratul este de grosime constantă;
- viteza de desorbţie pe interfaţă este constantă;
- prin desorbţie, concentraţia lichidului scade pînă la saturaţie;
- se neglijează variaţia proprietăţilor fizice cu concentraţia, cu excepţia tensiunii superficiale care este o funcţie liniară de concentraţie, iar gradientul tensiunii superficiale este constant.

Profilul de viteză în zona cu microstrat

Ecuaţiile modelului matematic al procesului de curgere a lichidului în microstrat sînt:

- ecuaţia de mişcare

$$\frac{\partial p}{\partial r} = \frac{\eta \partial^2 w_r}{\partial z^2} \tag{1}$$

- ecuaţia de continuitate

$$\int_0^{h_0} W_r \rho_e dz = G\rho_g \frac{R_0}{2} + \int_{h_0}^{h} \rho_e W_r dz \tag{2}$$

- condiţiile la limită

$$z = h, \quad W_r = 0 \tag{3}$$

$$z = 0, \quad \eta \frac{\partial w_r}{\partial z} = \frac{\partial \tau}{\partial r} \equiv \text{grad } \sigma \tag{4}$$

Prin două integrări succesive, din ecuaţia (1) se obţine :

$$w_r = C_1 + C_2 z + \frac{1}{2\eta} \frac{\partial p}{\partial r} z^2 \tag{5}$$

Constantele C_1 şi C_2 se obţin utilizînd condiţiile limită (3) şi (4). Se obţine următorul profil de viteză:

$$w_r = \frac{1}{\eta} (h - z) \text{ grad } \sigma - \frac{1}{2\eta} \frac{\partial p}{\partial r} (h^2 - z^2) \tag{6}$$

S-a considerat gradientul de presiune constant şi expresia lui se obţine din ecuaţia (2).

Transferul de masă în zona cu microstrat

Ecuaţia Fick în coordonate cilindrice este:

$$w_r \frac{\partial c}{\partial r} = D \left[\frac{1}{r} \frac{\partial c}{\partial r} + \frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \right] \tag{7}$$

Deoarece raza bulei este mult mai mare decît grosimea microstratului, primii doi termeni din paranteză sînt mult mai mici în comparaţie cu ultimul şi se neglijează. Astfel, ecuaţia (7) devine :

$$w_r \frac{\partial c}{\partial r} = D \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \tag{8}$$

Pentru soluţionarea analitică a ecuaţiei (8) se utilizează o tehnică de strat limită. Se consideră că pe electrod se formează un strat limită difuzional, în care este concentrată întreaga rezistenţă opusă transferului de masă şi că grosimea stratului limită este mult mai mică decît cea a microstratului (fig.2).

Profilul de viteză (6) se liniarizează prin neglijarea termenului de gradul doi, ca fiind mult mai mic decît cel de gradul întîi.

Aşadar în stratul limită difuzional, profilul de viteză este:

$$w_r = \frac{z'}{\eta} \text{ grad } \sigma \tag{9}$$

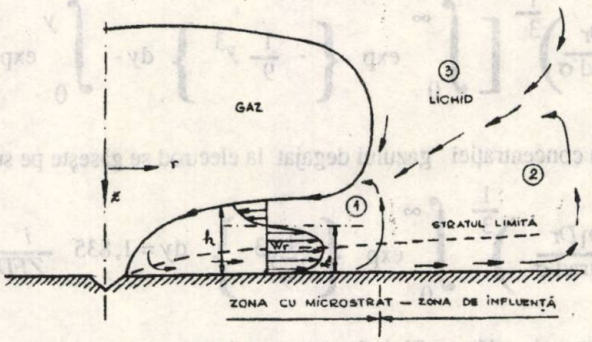


Fig.2 Profilul de viteză şi stratul limită în zona cu microstrat

S-a notat :

$$z' = z - h \tag{10}$$

şi s-a schimbat sensul axei z.
Ecuaţia (8) devine :

$$\frac{z'}{h} \text{ grad } \sigma \frac{\partial c}{\partial r} = D \frac{\partial^2 c}{\partial z'^2} \tag{11}$$

Pentru integrarea ecuaţiei (11) se face schimbarea de variabilă :

$$y = z' \sqrt[3]{\frac{\text{grad } \sigma}{\eta D r}} \tag{12}$$

Ecuaţia (11) devine :

$$\frac{d^2c}{dy^2} + \frac{1}{3} y^2 \frac{dc}{dy} = 0 \tag{13}$$

Prin două integrări succesive din (13) se obţine :

$$c = A_1 \int_0^y \exp \left\{ -\frac{1}{9} y^3 \right\} dy + A_2 \tag{14}$$

Constantele A_1 şi A_2, introduse arbitrar, se determină cu următoarele condiţii la limită:

$$z' = 0 \, , \; y = 0 \, , \; -D \frac{\partial c}{\partial z'} = \frac{i}{ZF} \tag{15}$$

$$z' \to \infty, \; y \to \infty, \; c = c_{sat} \tag{16}$$

Condiţia limită (15) indică egalitatea dintre fluxul masic produs la electrod şi exprimat prin legea Faraday, şi fluxul masic de gaz ce difuzează de la suprafaţa electrodului şi exprimat prin legea Fick.

Această condiţie limită este confirmarea matematică a afirmaţiei că în domeniul de care se ocupă această lucrare, coeficientul de transfer de masă este funcţie de densitatea de curent.

Cu condiţiile limită (15) şi (16) , rezultă următorul profil de concentraţie în interiorul stratului limită difuzional :

$$c - c_{sat} = \frac{i}{ZFD}\left(\frac{\eta Dr}{\text{grad}\,\sigma}\right)^{\frac{1}{3}}\left[\int_0^{\infty}\exp\left\{-\frac{1}{9}y^3\right\}dy - \int_0^{y}\exp\left\{-\frac{1}{9}y^3\right\}dy\right] \quad (17)$$

Valoarea maximă c_p a concentraţiei gazului degajat la electrod se găseşte pe suprafaţa acestuia (y = o):

$$c_p - c_{sat} = \frac{i}{ZFD}\left(\frac{\eta Dr}{\text{grad}\,\sigma}\right)^{\frac{1}{3}}\int_0^{\infty}\exp\left\{-\frac{1}{9}y^3\right\}dy = 1,835\ \frac{i}{ZFD}\left(\frac{\eta Dr}{\text{grad}\,\sigma}\right)^{\frac{1}{3}} \quad (18)$$

Transpus în formă adimensională, profilul de concentraţie este:

$$\frac{c - c_{sat}}{c_p - c_{sat}} = 1 - \frac{\int_0^{y}\exp\left\{-\frac{1}{9}y^3\right\}dy}{\int_0^{\infty}\exp\left\{-\frac{1}{9}y^3\right\}dy} \quad (19)$$

Gradientul tensiunii superficiale se exprimă astfel :

$$\text{grad}\,\sigma = \frac{\partial\tau}{\partial c}\cdot\frac{\partial c}{\partial r} = \beta_\sigma\frac{\Delta c}{R_0} = \beta_\sigma\frac{(c_p - c_{sat})}{R_0} \quad (20)$$

Relaţia (20) este permisă în baza ipotezei că pe interfaţa microstratului concentraţia scade de la concentraţia de suprasaturaţie c_p la cea de saturaţie c_{sat}.

Expresia coeficientului local de transfer de masă se obţine pornind de la ecuaţia sa de definiţie:

$$k_r = \frac{-D\left.\frac{\partial c}{\partial z}\right|_{z=0}}{c_p - c_{sat}} \quad (21)$$

Din (17), (20) şi (21) rezultă în final :

$$k_r = 0,161\left(\frac{iD^2\beta_\sigma}{ZF\eta rR_0}\right)^{\frac{1}{4}} \quad (22)$$

Valoarea medie a coeficientului parţial de transfer de masă rezultă din (22), mediind pe toată raza R_0 a zonei cu microstrat:

$$k = \bar{k_r} = \frac{1}{R_0}\int_0^{R_0} k_r dr \quad (23)$$

Rezultă:

$$k = 0,215\left(\frac{iD^2\beta_\sigma}{ZF\eta R0}\right)^{\frac{1}{4}} \quad (24)$$

Relaţia (24) indică proporţionalitatea : $k \sim i^{0,25}$ (25)

Determinări experimentale

Pentru verificarea experimentală a modelului propus, s-a construit instalaţia de laborator prezentată în figura 3.

Este o celulă electrochimică pentru electroliza apei, formată din două compartimente diferite, separate prin intermediul unei frite din sticlă. Electrozii sînt confecţionaţi din bare subţiri, din materiale diferite (inox, cupru, grafit). Electrozii sînt izolaţi pe o suprafaţă laterală, iar degajarea gazului are loc numai pe suprafaţa circulară a bazei superioare a acestuia.

Alimentarea cu curent continuu s-a făcut prin intermediul unei surse de tensiune stabilizată. Un ampermetru a permis măsurarea intensităţii curentului de lucru.

Determinările experimentale au urmărit două scopuri diferite: verificarea modelului fizic şi verificarea relaţiei (24).

Pentru verificarea modelului fizic, s-a urmărit identificarea experimentală a spectrului curgerii lichidului în jurul unei bule de gaz în creştere pe suprafaţa electrodului.

În acest scop s-a lucrat cu electrozi cu diametrul de 1,5 mm, pe care se dezvoltă un număr mic de bule de gaz, iar turbulenţa nu este foarte importantă.

Astfel, cu ajutorul unei lupe s-a putut vizualiza curgerea lichidului în jurul bulei şi identifica existenţa celulelor rotitoare *2* şi *3* din modelul fizic, folosind ca trasori bulele de gaz foarte fine ce erau antrenate de lichidul în curgere spre baza bulelor mai mari.

Celula rotitoare *1* nu poate fi pusă în evidenţă decît cu tehnici experimentale speciale. Ea este însă evidenţiată din punct de vedere teoretic.

În scopul verificării experimentale a ecuaţiei teoretice (24), de calcul a coeficientului de transfer de masă, s-a procedat la electroliza apei şi s-au făcut măsurători ale volumelor de hidrogen şi oxigen degajate într-un anumit interval de timp.

Electroliza s-a făcut în prezenţa KOH cu concentraţia N/10.

Pentru măsurarea volumului de gaz, celula de electroliză este prevăzută cu o microbiuretă în care este colectat gazul.

Volumul de gaz colectat a fost corectat după presiune şi umiditate. Intervalul de timp în care s-a colectat gazul a fost de 300 s.S-a lucrat pe un domeniu larg al densităţii de curent, cu electrozi de: 1; 1,5; 2; 2,5 mm în diametru şi s-au făcut determinări atît pentru degajarea oxigenului, cît şi a hidrogenului. Temperatura de lucru a fost de 20°C.

Coeficientul parţial de transfer de masă s-a determinat cu relaţia:

$$k = \frac{V}{\tau \cdot A} = \frac{4V}{\tau \pi d^2} \qquad (26)$$

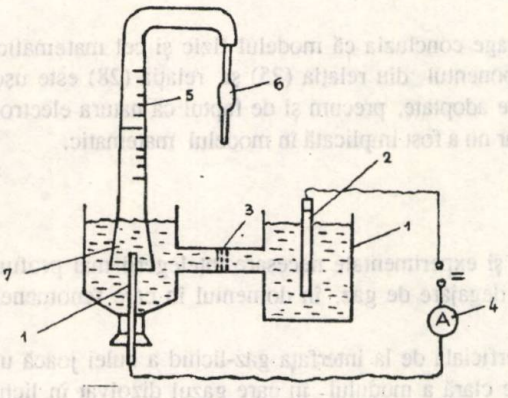


Fig.3.Instalaţia experimentală : *1* -celulă electrochimică; *2* - electrozi; *3* - frită; *4* - ampermetru; *5* - microbiuretă; *6* - pipetă; *7* - pîlnie colectoare

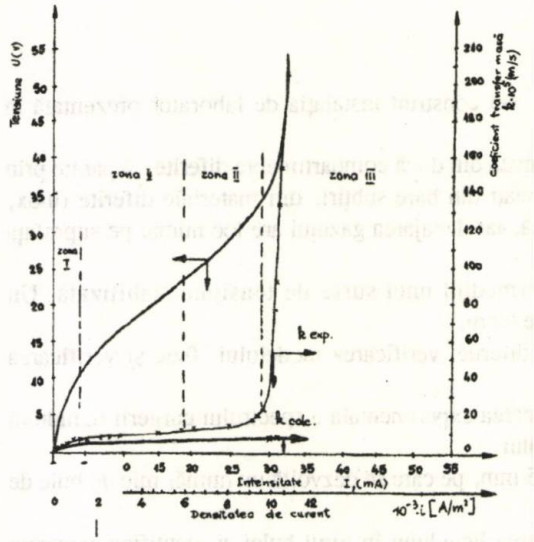


Fig.4.Verificarea relaţiei teoretice (24) cu datele experimentale obţinute la degajarea oxigenului pe anod de grafit cu diametrul de 2 mm.

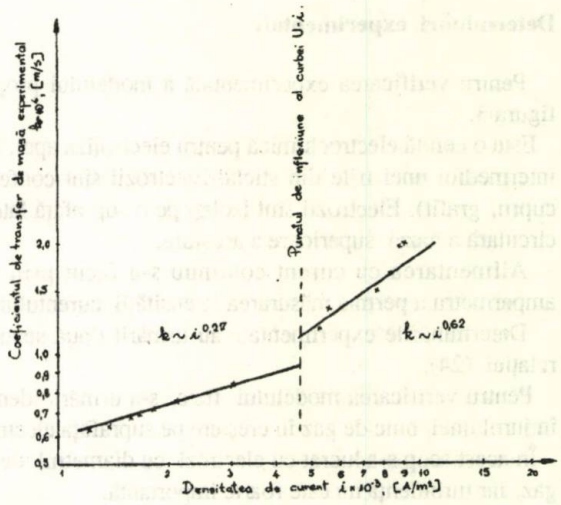


Fig.5 Determinarea exponentului densităţii de curent din date experimentale

În figura 4 se prezintă dependenţa coeficientului parţial de transfer de masă de densitatea de curent la obţinerea oxigenului pe anod de grafit cu diametrul de 2 mm.

Sînt prezentate atît valorile experimentale cît şi cele calculate cu relaţia (24). Pe aceeaşi diagramă se prezintă şi dependenţa tensiunii de lucru cu densitatea de curent.

Se observă o bună concordanţă între valorile calculate şi cele experimentale pe primele două zone, în care preponderente sînt procesele de electrod.

Pe ultima porţiune a celulei de-a doua zone, unde difuzia începe să cîştige în importanţă, abaterile dintre cele două curbe se măresc continuu pînă la palierul intensităţii unde creşterea coeficientului de transfer de masă este bruscată, ajungîndu-se la valori cu două ordine de mărime mai mari în cea de-a treia zonă, care este controlată difuzional.

Din diagrama logaritmică $k = f(i)$ (fig.5) rezultă proporţionalitatea:

$$k \sim i^{0,27} \tag{27}$$

valabilă pentru prima porţiune a celei de-a doua zone.

În porţiunea a doua a zonei II este valabilă proporţionalitatea:

$$k \sim i^{0,62} \tag{28}$$

Comparînd relaţiile (25), (27) şi (28) se poate trage concluzia că modelul fizic şi cel matematic sînt conforme cu realitatea. Diferenţa ce apare între exponentul din relaţia (25) şi relaţia (28) este uşor de înţeles dacă se ţine seama de ipotezele simplificatoare adoptate, precum şi de faptul că natura electrodului este în mod cert implicată în procesul de nucleaţie, dar nu a fost implicată în modelul matematic.

Concluzii

1. În această lucrare se prezintă informaţii teoretice şi experimentale necesare înţelegerii mai profunde a mecanismului transferului de masă la electroliza cu degajare de gaz, în domeniul în care fenomenele de electrod şi cele difuzionale au ponderi comparabile.

2. S-a propus un model fizic, în care tensiunea superficială de la interfaţa gaz-lichid a bulei joacă un rol deosebit de important. Modelul propus dă o imagine clară a modului în care gazul dizolvat în lichid se desoarbe, contribuind la creşterea bulei de gaz pe un anumit centru activ de nucleaţie.

3. Pe baza modelului fizic s-a întocmit un model matematic, a cărui soluţionare analitică a dus la o relaţie de calcul a coeficientului parţial de transfer de masă, din care rezultă proporţionalitatea (25).
4. S-a construit o instalaţie experimentală, de laborator, care a permis punerea în evidenţă a modelului fizic şi determinarea coeficientului de transfer de masă pe o plajă largă a densităţii de curent.
5. Comparînd dependinţele *k-i* obţinute teoretic şi experimental, se poate concluziona că modelul fizic şi cel matematic propuse aici sînt într-o bună concordanţă cu realitatea.

Notaţii

A - secţiunea electrodului;
c - concentraţie;
D - coeficient de difuziune;
F - constanta Faraday;
G - debitul specific de gaz desorbit;
h - grosimea microstratului;
h_0 - distanţa la care se schimbă sensul vitezei;
i - densitatea de curent;
k - coeficientul parţial de transfer de masă;
k_r - valoarea locală a coeficientului k;
P - presiune;
r - rază curentă;
R - raza buclei în momentul desprinderii;
U - tensiune electrică;
V - volum de gaz;
w_r - viteza în direcţia r;
y - mărime exprimată prin relaţia (12);
z - coordonată curentă;
z' - mărime dată de relaţia (10);
Z - numărul de electroni schimbaţi la electrod;
β_σ - coeficientul de concentraţie al tensiunii superficiale;
η - viscozitatea dinamică;
ρ - densitate;
σ - tensiune superficială;
τ - timp.

Indici
p - perete;
r - rază;
sat - saturaţie.

Bibliografie

1. LETORD - QUEMERE, M., M., COEURET, F. şi LEGRAND, J., J. Electrochem. Soc., **12**, 1988, p.3063.
2. STEPHAN, K. şi VOGT, H., Electrochem. Acta, Bucureşti, **24**, 1979, p.11
3. SMIGELSCHI, O. şi SOARE, G., Rev. Chim., (Bucureşti), **9**, 1984, p.790
4. SOARE, GH., Teză de doctorat, Inst. Pol. Bucureşti, 1987.

Intrat în redacţie : 29.X.1991

TĂNASE DOBRE

Consideraţii privind dimensionarea utilajelor tip autoclavă; particularizare pentru procese de obţinere a sulfului din suspensii

C.Z. 661.21

A method for pressurised autoclave volume calculation is presented so that a maximal productivity is achieved.
Particular cases were developed for two proceses of sulphur preparation, based on treatement enriched minerals suspensions.

Consideraţii generale

In industria chimică utilajele tip autoclavă formează o clasă des întîlnită de mare reprezentativitate, fiind utilizate în procese tehnologice foarte diverse.

Dimensionarea tehnologică a acestora urmăreşte în principal stabilirea volumului autoclavei în baza căruia rezultă şi valorile altor mărimi caracteristice (diametru agitator, suprafaţă schimb termic etc.).

In cazul proceselor continue, în care autoclava se prevede într-un flux stabilit, volumul acesteia rezultă prin impunerea duratei de staţionare pentru trecerea fluidelor contactante prin aceasta. In acest caz valoarea duratei de staţionare este determinată de specificitatea procesului, ce are loc în autoclavă (amestecare, reacţie chimică, contactare bifazică sau polifazică etc.) şi stabilirea acesteia nu pune probleme.

Pentru procese discontinue nu există o metodă unitară care să permită dimensionarea tehnologică, în acest sens apelîndu-se nepermis de mult la metode empirice.

Lucrarea de faţă propune ca în cazul proceselor discontinue volumul autoclavei să se determine astfel încît să se asigure maximizarea productivităţii acesteia [1].

Transformarea acestei condiţii în modele de calcul depinde de particularitatea procesului, care determină totodată şi ideea constructivă a autoclavei.

Exemplele prezentate în continuare, în afara atenţionării unor proiectanţi, care au lucrat în domeniile în discuţie, se vor a fi un îndemn de a aplica acest principiu cu curaj.

Obţinerea sulfului topit din suspensii concentrate prin topire şi filtrare integrală.

Conform acestui procedeu suspensia de concentrat se încarcă în autoclavă şi este încălzită la temperaturi superioare topirii sulfului, urmată de recuperarea acestuia împreună cu tot mediul lichid prin filtrare.

Etapele de lucru prin care trece autoclava, a cărei idee constructivă este prezentată în figura 1, constau în încărcare, încălzire (prin manta şi barbotare directă), filtrare, desecare şi pregătire.

Relaţia (1), ce defineşte productivitatea utilajului, se transformă într-o funcţie obiectiv de determinare a volumului optim prin definirea timpilor τ_u, τ_i, τ_f, τ_d, τ_p, ca expresii independente:

Conf. dr. ing. TĂNASE DOBRE, Universitatea Politehnică - Bucureşti. Facultatea de Chimie Industrială

$$P = \frac{\varphi V \rho_s \frac{r s}{r+1}}{\tau_u + \tau_i + \tau_f + \tau_d + \tau_p} \quad (1)$$

Durata de umplere, τ_u, depinde de debitul cu care se alimentează autoclava în care această perioadă:

$$\tau_u = \varphi V / G_{vs} \quad (2)$$

Timpul de descărcare, τ_d, se formează din durata umplerii cu apă urmată de agitare pentru omogenizarea reziduului şi apoi golirea autoclavei. Se poate aprecia durata acestei etape printr-o relaţie asemănătoare cu cea pentru perioada de încărcare cu suspensie:

$$\tau_d = 2\varphi V / G_{vs} \quad (3)$$

Timpul de pregătire, τ_p, nu depinde de volumul utilajului, astfel încît pentru aceasta se poate considera o valoare constantă estimată sau constatată.

Timpul de încălzire, τ_i, rezultă în baza ecuaţiilor de transfer şi bilanţ de căldură aplicate cazului particular al utilajului din figura 1, considerînd că masa de suspensie este perfect amestecată. In aceste condiţii relaţiile specificate (bilanţ termic (4), (5), cinetică de transfer (6), duc prin combinare şi integrare la expresia (7).

$$dq = m_s C_{ps}\, dt - Ga\, h''a\, d\tau \quad (4)$$

$$dq = G_{mv}(h''a - h'a)\, d\tau \quad (5)$$

$$dq = KA(\theta - t)\, d\tau \quad (6)$$

$$\tau_i = \frac{m_s c_{ps}}{KA} \ln \frac{\theta - t_s + \frac{Ga\, h''a}{KA}}{\theta - t_f + \frac{Ga\, h''a}{KA}} \quad (7)$$

Pentru determinarea duratei de filtrare se consideră că aceasta decurge sub diferenţă de presiune constantă, iar suprafaţa de filtrare, variabilă în timp, este proporţională cu volumul momentan de filtrare (8)

$$A_f = \psi\varphi(V - V_m) \quad (8)$$

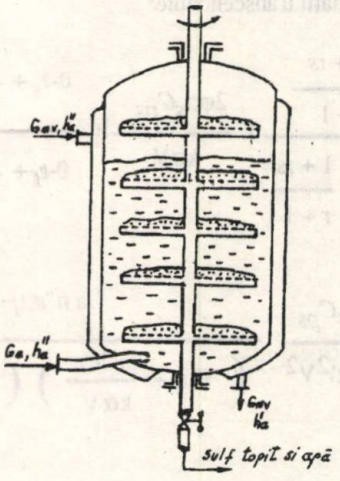


Fig. 1. Autoclavă pentru obţinerea sulfului prin topire şi filtrare integrală

Cu aceste considerente ecuaţia filtrării (9) duce, pentru timpul de filtrare, la relaţia (10) care după unele transformări ia forma utilizabilă (11)

$$\frac{dV_m}{d\tau} = \frac{A_f^2 \Delta P}{r_p \eta x \, (V_m + V')} \tag{9}$$

$$\tau_f = \frac{2r_p \eta x}{\Delta p \psi^2 \varphi^2} \ln \frac{V_u - V_f}{V_u} + \frac{r_p \eta x}{\varphi^2 \psi^2 \Delta p} \left(\frac{1}{V_u - V_f} - \frac{1}{V_u} \right) V' - 2V_u \tag{10}$$

$$\tau_f = \frac{2r_p \eta x}{\Delta p \varphi^2 \psi^2} \ln \left[\varphi \frac{\rho_s}{\rho_f} \left(\frac{1 + rs}{r + 1} \right) \right] + \frac{r_p \eta x}{\Delta p \varphi^2 \psi^2} \left(\frac{V'}{V_u} + 2 \right) \frac{\varphi \dfrac{\rho_s}{\rho_f} \dfrac{1 + rs}{r + 1}}{1 - \varphi \dfrac{\rho_s}{\rho_f} \dfrac{1 + rs}{r + 1}} \tag{11}$$

Avînd în vedere definirea constantelor de filtrare ($a = \dfrac{r_p \eta x}{2\Delta_p}$, $b = 2aV'$), după înlocuirea timpilor în relaţia (1) se obţine pentru productivitatea autoclavei relaţia (12). Totodată s-a considerat că suprafaţa de transfer termic din relaţia (7) este proporţională cu volumul autoclavei ($A = \alpha V$)

$$P = \varphi \rho \frac{rs}{r+1} \Bigg/ \left[\frac{3}{Gvs} + \frac{\tau_p}{V} + \frac{\varphi \rho_s C_{ps}}{K \alpha V^2} \ln \frac{\theta - t_s + \dfrac{Ga\, h'' a}{k \alpha V}}{\theta - t_f + \dfrac{Ga\, h'' a}{k \alpha V}} + \right.$$

$$\left. \frac{4a}{V \varphi^2 \psi^2} \ln \left(\varphi \frac{\rho_s}{\rho_f} \frac{1 + rs}{r + 1} \right) + \left(\frac{b}{v^2 \varphi^2 \psi^2} + \frac{2a}{v \varphi^2 \psi^2} \right) \varphi \frac{\rho_s}{\rho_f} \frac{1 + rs}{r + 1} \Bigg/ 1 - \varphi \frac{\rho_s}{\rho_f} \frac{1 + rs}{r + 1} \right] \tag{12}$$

In baza condiţiei de maxim a productivităţii în raport cu volumul autoclavei ($\partial P / \partial V = 0$) se obţine, după aranjări, relaţia de calcul a acestuia în forma unei ecuaţii transcendente:

$$\tau_p + \left(\frac{2b}{v \varphi 2 \psi 2} + \frac{2a}{\varphi^2 \psi^2} \right) \frac{\varphi \dfrac{\rho_s}{\rho_f} \dfrac{1 + rs}{r + 1}}{1 - \varphi \dfrac{\rho_s}{\rho_f} \dfrac{1 + rs}{r + 1}} + \frac{2 \varphi \rho_s C_{ps}}{k \alpha V} \ln \frac{\theta - t_s + \dfrac{Ga\, h'' a}{k \alpha V}}{\theta - t_f + \dfrac{Ga\, h'' a}{k \alpha V}} +$$

$$\frac{4a}{\varphi^2 \psi^2} \ln \left(\varphi \frac{\rho_s}{\rho_f} \frac{1 + rs}{r + 1} \right) = \frac{\varphi \rho_s C_{ps}}{(k \alpha)^2 V^2} \frac{Ga\, h'' a (t_f - t_s)}{\left(\theta - t_f + \dfrac{Ga\, h'' a}{k \alpha V} \right) \left(\theta - t_s + \dfrac{Ga\, h'' a}{k \alpha V} \right)} \tag{13}$$

Tabelul 1

DETERMINAREA DURATELOR DE INCĂLZIRE ŞI FILTRARE

Nr. crt.	r, kg solid / kg lichid	s, kg sulf / kg solid	t_s, °C	φ, m^3/m^3	Experimental teoretic τ_i, s	τ_f, s	τ_f, s	τ_i Ga=0	τ_i Ga=0,01 kg/s
1	0,6	0,47	18	0,6	3000	1080	939	2726	922
2	0,6	0,47	80	0,6	1800	960	939	1656	660
3	0,5	0,47	18	0,7	3180	880	716	2826	960
4	0,5	0,47	80	0,7	2040	890	716	1688	700

Valori numerice folosite în calcul:

c_{ps} = 3600 J/kg grd;

ρ_s = 1440 kg/m^3

ρ_f = 1000 kg/m^3; K = 400 w/m^2 grd

α = 6, θ = 140°C, x = 10m^2/m^3

h''_a = 2500000 J/kg

Tabelul 2

INFLUENŢA DEBITULUI DE ABUR INJECTAT ASUPRA VOLUMULUI OPTIMAL AL AUTOCLAVEI

G_a	kg/s	0,05	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7
V	m3	0,4	0,3	0,3	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1

Valori considerate:

τ_p = 1000s; b = 1080 s/m^3; a = 2550 s/m^3

φ = 0,8 m^3/m^3; ψ = 10 m^2/m^3; ρ_s = 1300 kg/m^3;

ρ_f = 1000 kg/m^3; r = 0,5 kg solid/kg solid;

s = 0,5 kg sulf/kg solid; c_{ps} = 3800 J/kg grd;

θ = 140°C; t_s = 10°C; t_f = 130°C; k = 300w/m^2 grd;

$h''a$ = 2500000 J/kg

In scopul înlocuirii numerice a mărimilor din relaţia (13) este necesar a dispune de valori reale pentru constantele de filtrare.

In acest scop au fost efectuate măsurători experimentale în condiţii de laborator, obţinîndu-se pentru suspensia de concentrat de sulf presurizată cu abur la presiunea absolută de 3 bari şi o suprafaţă filtrantă formată din 2 plase inox de 180 mesh separate printr-o pînză permeabilă de bumbac valorile a = 2,55.10^{-3} s/m^2, b = 1,08.10^3 s/m.

O confirmare a veridicităţii relaţiilor stabilite pentru determinarea duratelor de încălzire şi de filtrare rezultă din tabelul 1, care prezintă calculul acestor timpi comparativ cu măsurători experimentale obţinute pe o autoclavă de 200 l funcţionînd cu încălzire prin manta.

Din datele acestui tabel se poate accepta concordanţa relaţiilor dezvoltate cu măsurătorile experimentale.Este de remarcat efectul puternic al debitului de abur injectat în masa de suspensie asupra duratei de încălzire a acestuia.

In relaţia (13) parametrul, care poate fi uşor modificat din punct de vedere tehnologic, este debitul de abur injectat în suspensie.

In acest sens tabelul 2 prezintă influenţa acestui parametru asupra volumului optim al autoclavei pentru valori ale celorlalţi parametri, corespunzătoare unor situaţii de exploatare sau de simţ tehnic.

Deşi uşor de remarcat că la debit de abur injectat tinzînd la zero relaţia stabilită nu este operantă se poate totuşi constanta că operarea cu productivităţi bune în cadrul acestui procedeu se obţine lucrînd cu autoclave de volum mic.

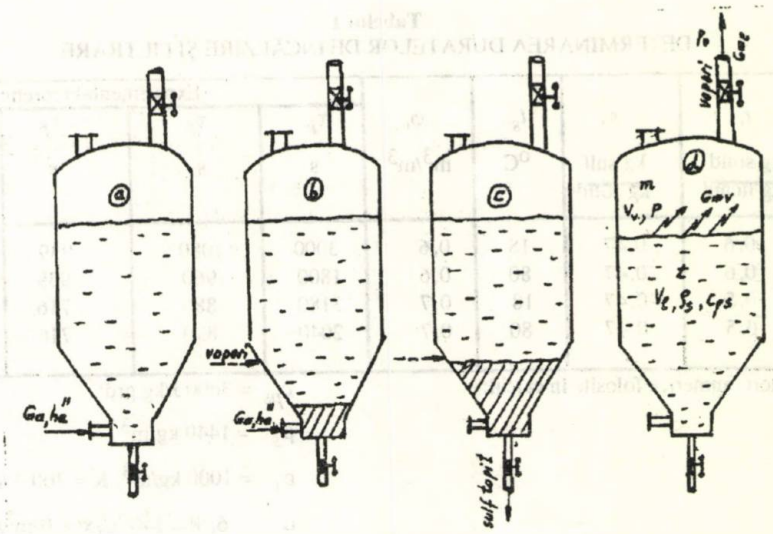


Fig. 2. Faze ale procedeului de obţinere a sulfului prin topire şi decantare: *a* - încălzire, *b* - separare, *c* - separare, evacuarea sulf, *d* - detentă

Ca o curiozitate este menţionat faptul că la I.C. Min. Cluj Napoca procedeul prezentat a fost experimentat industrial, cu succes, pe o autoclavă de volum mic. Mărirea volumului autoclavei a creat probleme de exploatare deosebite şi a influenţat drastic, în sens nedorit, reproductibilitatea.

Obţinerea sulfului topit din suspensii concentrate prin topire şi decantare [2,3].

Etapele, ce caracterizează acest procedeu, constau în succesiunea: încărcarea suspensiei, încălzire prin injectare cu abur la temperaturi superioare topirii sulfului , separarea sulfului topit prin sedimentare, descărcarea sulf topit, depresurizare autoclavă, descărcarea suspensiei epuizate.

O prezentare a acestora rezultă şi din figura 2.

Pentru exprimarea duratei de încărcare sau descărcare a suspensiei sau a celei de încălzire a acesteia rămîn valabile relaţiile stabilite anterior.

Durata de separare a sulfului topit în autoclavă corespunde timpului în care o picătură de sulf aflată practic la suprafaţa suspensiei ajunge să se depună la baza acesteia. Cercetări experimentale efectuate pe autoclave industriale la E.M.Călimani, conduc la exprimarea acestei mărimi prin relaţia (14)

$$\tau_S = 100(v\,\varphi) \tag{14}$$

Descărcarea sulfului topit se face prin trecerea acestuia printr-un robinet de la presiunea din autoclavă (p_e) la cea externă (p_O). De la ecuaţia curgerii prin robinet (15) se reuşeşte exprimarea duratei de descărcare(17).

$$Gms = k_{rg}\sqrt{P_e\,(P_e - P_O)} \tag{15}$$

$$\varphi V \rho_S \frac{rs}{r+1} = K_{rg}\sqrt{P_e\,(P_e - P_O)}\;\tau_{ds} \tag{16}$$

$$\tau_{ds} = \varphi V \rho_S \frac{rs}{r+1}\;\frac{1}{K_{rg}\sqrt{P_e(P_e - P_O)}} \tag{17}$$

Depresurizarea se realizează prin deschiderea comandată de presiunea din autoclavă a robinetului de descărcare a vaporilor (detentă) (fig.2).Reducerea presiunii în spaţiul de vapori al autoclavei determină

vaporizarea masivă, chiar violentă, a lichidului fierbinte. Acest proces este controlat prin modalitatea de comandă a robinetului de detentă.

Setul de relaţii ce caracterizează desfăşurarea depresurizării autoclavei, definind astfel modelul matematic al acestei etape, se compune din:

- ecuaţia curgerii vaporilor prin ventilul de detentă:

$$G_{me} = K_r \sqrt{p(p-p_0)} \tag{18}$$

- ecuaţia de stare a vaporilor:

$$PV_v = \frac{m}{18} R(t+273) \tag{19}$$

- expresia vitezei de acumulare a vaporilor în spaţiul acestora:

$$\frac{dm}{d\tau} = G_{mv} - G_{me} \tag{20}$$

- expresia de echilibru interfazic (în acest caz acesta se reduce la formula presiunii de vapori a lichidului conţinut în suspensie):

$$p=10^{\left(A_a - \frac{B_a}{t+C_a}\right)} \tag{21}$$

- expresia bilanţului termic (fără pierderi de căldură):

$$\frac{d}{d\tau}[\rho_s V_l C_{ps}(t-10)] = -[r_v + C_l(t-10)] G_{mv} \tag{22}$$

- expresia bilanţului masic al fazei lichide:

$$\frac{d(\rho_s V_l)}{d\tau} = -G_{mv} \tag{23}$$

- expresia de constantă a volumului autoclavei:

$$V = V_v + V_l \tag{24}$$

- expresia ce defineşte comanda deschiderii robinetului de detentă:

$$Kr = \begin{cases} K_{r1};\ p \geq P_1 \\ K_{r2};\ p \geq P_2 \\ K_m;\ p \geq P_n \end{cases} \tag{25}$$

$$P_1 > P_2 > P_3 \ldots\ldots > P_n = P_0$$

Implementarea modelului matematic prezentat anterior într-un algoritm de calcul permite determinarea duratei de depresurizare atunci cînd se fixează volumul autoclavei, gradul de umplere al acesteia, parametrii suspensiei sau alţii necesari calculului.

Tabelul 3 prezintă simularea depresurizării unei autoclave de $30m^3$, încărcată 66% cu suspensie, de la presiunea de 4 at la presiunea atmosferică.

In scopul determinării dependenţei duratei de depresurizare de volumul autoclavei, în baza simulărilor s-au obţinut datele din tabelul 4 din care, prin analiză de regresie, s-a dedus relaţia (26).

$$\tau_{dp} = 0,99(\varphi V)^{2,06} \tag{26}$$

Tabelul 3

EXEMPLU DE CALCUL AL DEPRESURIZĂRII

Timp, s	P_n, at	t_n, °C	$G_{mv,n}$, kg/s	$G_{me,n}$, kg/s	$V_{v,n}$ m^3	$V_{l,n}$, m^3	m_n, kg
60	3,89	142,9	-0,03	3,36	10,00	20,00	20,31
120	2,97	133,6	3,28	4,28	10,18	19,81	15,91
180	2,07	121,7	4,20	3,17	10,42	19,57	11,59
240	1,56	112,9	3,13	2,48	10,60	19,39	9,39
300	1,24	106,2	2,45	1,33	10,74	19,25	7,47
360	1,09	102,5	1,32	0,85	10,81	19,18	6,78
420	1,01	100,2	0,84	0,27	10,80	19,13	6,30

Tabelul 4

PREZENTAREA DEPENDENȚEI DURATEI DE DEPRESURIZARE DE VOLUMUL AUTOCLAVEI

V	m^3	10	20	30	40	50
τ_{dp}	s	44	182	421	762	1208

Particularizînd relația (1) pentru cazul acestui procedeu se stabilește pentru productivitatea autoclavei relația:

$$P=\varphi\rho_s \frac{rs}{r+1} \Big/ \left[\frac{3}{Gvs} + \frac{\tau_p}{V} + \frac{\varphi\rho_s C_{ps}}{K\alpha V^2} \ln \frac{\theta - t_s + \dfrac{Ga\,h''a}{K\alpha V}}{\theta - tf + \dfrac{Ga\,h''a}{K\alpha V}} + 100\varphi + 0,99V^{1,06}\varphi^{2,06} + \right.$$

$$\left. \varphi\rho_s \frac{rs}{r+1} \frac{1}{K_{rg}\sqrt{Pe(Pe-Po)}} \right] \qquad (27)$$

Condiția de maxim a productivității permite obținerea relației (28) cu ajutorul căreia se determină volumul optimal al utilajului pentru condiții fixate privind operarea, respectiv proprietățile suspensiei și ale aburului.

$$\tau p + \frac{2\varphi\rho_s C_{ps}}{K\alpha V} \ln \frac{\theta - t_s + \dfrac{Ga\,h''a}{K\alpha V}}{\theta - tf + \dfrac{Ga\,h''a}{K\alpha V}} = 0,99\varphi^{2,06}V^{2,06} + \frac{\varphi\rho_s C_{ps}\, Gah''a(t_f - t_s)}{(k\alpha)^2 V^2 (\theta - t_f + \dfrac{Ga\,h''a}{K\alpha V})\ (\theta - t_s + \dfrac{Ga\,h''a}{K\alpha V})} \qquad (28)$$

Tabelele (5), (6) și (7) prezintă influența debitului de abur injectat în masa suspensiei asupra volumului optimal al autoclavei.

Se constată că acest procedeu necesită volume mari ale autoclavei.

Reducerea acestui volum se obține prin utilizarea unui debit ridicat, prin reducerea duratei de pregătire și prin împiedicarea pierderii de căldură.

Este de remarcat că autoclavele de prelucrare a suspensiilor de sulf, conform acestui procedeu, de la E.M. Călimani, au un volum de 32m^3 și operează cu un debit de abur de aproximativ 1kg/s în condiții similare celor din tabelul 6.

Tabelul 5

CALCULUL VOLUMULUI OPTIMAL AL AUTOCLAVEI (autoclavă cu manta de încălzire)

G	kg/s	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1
V	m^3	43	41	39	38	37	37	36	36	36	35

Valori numerice utilizate: τ_p = 500 s, φ = 0,66m^3/m^3, ρ_s = 1300 kg/m^3, C_{ps} = 3800 J/kg grd; k = 380 W/m^2 grd, α = 1,5 m^2/m^3, θ = 140°C, t_f=130°C, t_s = 10°C

Tabelul 6

CALCULUL VOLUMULUI OPTIMAL AL AUTOCLAVEI (autoclavă fără manta, izolată termic)

G	kg/s	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1
V	m^3	59	49	44	41	39	38	37	36	36	36

Valori numerice utilizate :τ_p = 500 s, φ = 0,66m^3/m^3, ρ_s = 1300 kg/m^3, C_{ps} = 3800 J/kg grd; k = 10 W/m^2 grd, α = 1,5 m^2/m^3, θ = 5°C, t_f=130°C, t_s = 10°C

Tabelul 7

CALCULUL VOLUMULUI OPTIMAL AL AUTOCLAVEI (autoclavă fără manta, izolată termic)
INFLUENŢA DURATEI PERIOADEI DE PREGĂTIRE (τ_p)

G	kg/s	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1
V	m^3	53	38	31	28	25	23	21	20	19	19

Valori numerice utilizate :τ_p = 0, φ = 0,66m^3/m^3, ρ_s = 1300 kg/m^3, C_{ps} = 3800 J/kg grd; k = 10 W/m^2 grd, α = 1,5 m^2/m^3, θ = 5°C, t_f=130°C, t_s = 10°C

Este de completat remarca anterioară cu observaţia că volumul autoclavelor precizate s-a stabilit absolut empiric (similitudine geometrică cu model de laborator şi amplasare într-o hală cu geometrie fixată).

Concluzii

Din cele prezentate rezultă că impunerea cerinţei de asigurare a productivităţii maxime pentru autoclavele cu funcţionare discontinuă poate conduce, funcţie de proces, la relaţii de dimensionare tehnologică ce pot elimina arbitrarul folosit în mod curent în acest domeniu.

Notaţii (în ordinea apariţiei în text)

P	- productivitatea utilajului,	kgpr./sp;
φ	- grad de umplere	m^3/m^3
V	- volumul utilajului	m^3
r	- concentraţia fazei solide în suspensie,	kg solid/kg apă;
s	- concentraţia sulfului în fază solidă,	kg sulf/kg solid;
τ_u	- durata umplerii; τ_i - durata încălzirii,	s;
τ_f	- durata filtrării ; τ_d - durata descărcării,	s;
τ_p	- durata pregătirii	s;
G_{vs}	- debit volumetric de suspensie,	m^3/s;

q	- cantitatea de căldură,	J;
m_s	- masa de suspensie,	kg;
c_{ps}	- căldura specifică a suspensiei,	J/kg grd;
G_a	- debit de abur	kg/s;
$h"a$	- entalpia aburului,	J/kg ;
τ	- timp,	s;
G_{mv}	- debit de vapori în manta,	kg/s;
K	- coeficientul total de transfer termic,	W/m^2grd;
A	- suprafaţa de schimb termic,	m^2;
θ	- temperatura aburului,	^oC;
t	- temperatura momentană,	^oC;
t_s	- temperatura iniţială a suspensiei,	^oC;
t_f	- temperatura finală a suspensiei	^oC;
A_f	- suprafaţa momentană de filtrare,	m^2;
ψ	- grad de încărcare cu suprafaţă filtrantă,	m^2/m^3;
V_u	- volum util; V_f - volum final,	m^3;
V_m	- volum momentan de filtrat,	m^3;
η	- viscozitatea filtratului,	kg/m.s
x	- fracţia volumetrică a precipitatului,	m^3pp/m^3filtrat;
Δp	- forţa motoare de filtrare,	N/m^2;
V'	- volum ipotetic de filtrat,	m^3;
r_p	- rezistenţa specifică a precipitatului,	m^{-2};
ρ_f	- densitatea filtratului; ρ_s - densitatea suspensiei,	kg/m^3;
a	- constantă de filtrare; b - constantă de filtrare,	s/m^3;
K_{rg}	- constantă de curgere prin robinet,	m.s;
P_e	- presiunea de lucru,	N/m^2
G_{me}	- debit masic de vapori evacuaţi,	kg/s;
K_r	- constantă de curgere prin robinetul de detentă,	m.s;
p	- presiune momentană,	N/m^2;
p_o	- presiunea după robinetul de detentă,	N/m^2;
m	- masa momentană de vapori,	kg;
R	- constanta universală a gazelor,	J/k mol. grd;
t	- temperatura momentană în autoclavă,	^oC;
G_{mv}	- debit masic de vapori produşi,	kg/s;
A_a, B_a, C_a	- constante Antoine	-
V_l	- volum momentan al suspensiei,	m^3;
V_v	- volum momentan al vaporilor,	m^3.

Bibliografie

1. SMIGELSCHI, O. şi WOINAROSCHI, A., Optimizarea proceselor în industria chimică, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1978
2. FLOAREA, O., DOBRE, T. şi DIMA, R., Brevet RO 111864, aug. 1983
3. FLOAREA, O., DOBRE, T. şi DIMA, R., Brevet RO 112346, oct. 1983

ntrat în redacţie: 27 III 1991

CONSTANTIN C. TACĂ
COSMIN V. JINESCU

Utilizarea recipientelor sferice cu dispozitive de amestecare în instalaţiile industriilor de proces

C.Z. : 66.013 : 621.929

This paper is evidentiating the operating principles of spherical receivers having mixing devices, as well as the main applications of these pieces of equipment. The multiple advantages, recommending them as a prospective alternative to the construction of receivers mising devices, are stressed.

Principii de funcţionare

Cercetările efectuate în vederea optimizării geometrice a recipientelor cu dispozitive de amestecare, au relevat necesitatea eliminării tuturor discontinuităţilor de profil ale vasului, ceea ce a dus la adoptarea formei sferice. Această formă a impus imediat abandonarea sistemelor clasice, de amestecare, atît a celor cu turbină, cît şi a celor cu elice, pentru a căuta o formă de amestecător susceptibilă să creeze un spectru de curgere, care să urmărească la maximum forma sferică.

Principalele firme, care au preocupări în acest domeniu, au fost Moritz şi SEM din Franţa, iar amestecătoarele brevetate de ele sînt aplicate la reactoarele "Turbo-Sphere" şi respectiv "Helioglob" [1].

În cadrul acestor utilaje, mediul de lucru este pus în circulaţie prin refulare şi nu prin aspiraţie, ceea ce duce la un spectru laminar de curgere a fluidului, a cărui viteză maximă este atinsă lîngă peretele sferei. Circulaţia se face după o componentă centrifugă pînă la ecuatorul sferei şi devine centripetă de la această limită, producînd astfel automat realimentarea amestecătorului, oricare ar fi natura fizică a produsului prelucrat (lichid, pastă sau pulbere). Astfel s-a putut constata că circulaţia preferenţială se situează foarte aproape de peretele sferei, facilitînd la maximum transferul termic; pe de altă parte, s-a pus în evidenţă că circulaţia se efectuează prin clivajul produsului în straturi subţiri.

În acest mod, se obţin în afară de efecte de amestecare, efecte de dispersie (care pot fi foarte intense), prin frecarea straturilor de produs unul de altul.

Variind turaţia amestecătorului, se poate trece de la o uşoară acţiune de amestecare la o acţiune mecanică puternică, permiţind astfel rezolvarea unor probleme complexe.

Pornind de la constatările de principiu cu privire la spectrul de curgere şi viteza de circulaţie a produsului

Ing. CONSTANTIN C.TACĂ, Universitatea Politehnică - Bucureşti. Facultatea de Mecanică.
Ing. COSMIN V.JINESCU, BRIMEX s.r.l.

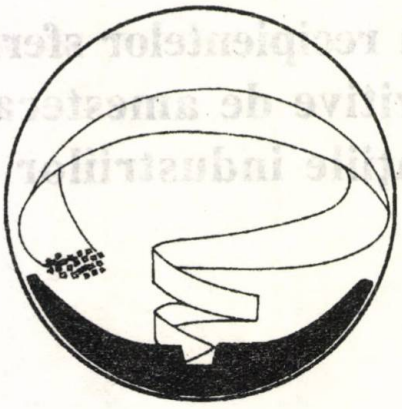


Fig.1.Omogenizator

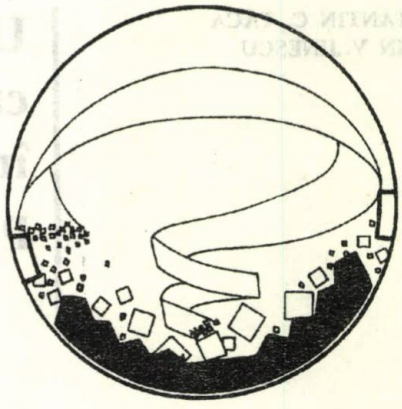


Fig.2.Dizolvator

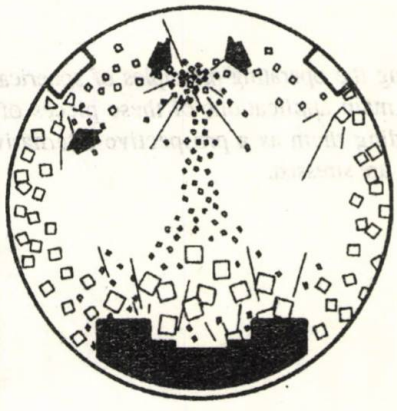


Fig.3.Dezintegrator-dispersor

într-un reactor sferic, s-au putut desprinde două funcţii ale acestora [2,3]:

a) *funcţia de omogenizare şi dizolvare* care se bazează pe tendinţa constantă a curenţilor periferici de a se revărsa peste curenţii centrali; conduşi de peretele sferei în mişcarea lor ascendentă, curenţii periferici se abat către centru provocînd reacoperirea straturilor lamelare şi asigurînd în acelaşi timp o reînoire constantă a suprafeţelor de contact din interiorul mediului de lucru şi a suprafeţei în contact cu peretele;

b) *funcţia de dispersie şi dezintegrare*, care se bazează pe ciocnirea curenţilor ascendenţi la partea superioară a recipientului sferic, atunci cînd este depăşită o anumită valoare a vitezei de refulare; această ciocnire provocă efecte de şoc şi turbulenţă care pot atinge o mare intensitate.

Cele două funcţii acoperă practic toate cazurile de prelucrare a lichidelor, pastelor şi materialelor pulverulente (omogenizare, emulsionare, dezintegrare etc.) şi, în mod special, permit acceptarea viscozităţilor foarte înalte.

Alegerea tipului de amestecător şi a turaţiei sale se face avînd în vedere funcţia utilajului :

- omogenizator (fig. 1) cu viteză periferică mică (3-10 m/s), echipat cu un amestecător cu anvergură mare;
- dizolvator (fig.2) cu viteză periferică medie (8-15 m/s), echipat cu un amestecător cu dinţi de fierăstrău;
- dezintegrator-dispersor (fig.3) cu viteză periferică mare (25-35 m/s) echipat cu un amestecător cu "ciocane".

Avantajele recipientelor sferice cu dispozitive de amestecare

Recipientele sferice cu dispozitive de amestecare sînt aparate care se pot folosi pentru operaţii foarte specializate, dar în acelaşi timp, au un cîmp de aplicaţie considerabil, deoarece acest utilaj se poate prezenta tot atît de bine ca dispersor rapid ca şi dizolvator, malaxor pentru pastă, omogenizator pentru pulberi, reactor chimic etc.

În general, principalele avantaje ale utilajelor de acest tip se pot sintetiza astfel [4]:

- supleţea adaptării aparatului la diferite procese, prin variaţia turaţiei, schimbarea amestecătorului şi a diferitelor accesorii;
- diversitatea operaţiilor succesive, care pot fi conduse în acelaşi utilaj; se poate merge de la omogenizarea simplă pînă la întreaga gamă de operaţii: dispersie, reacţii chimice, concentrare, uscare sub vid, granulare etc;
- capacitatea mare de umplere, putînd atinge 4/5 din volumul total;
- reducerea timpului de lucru pentru o singură operaţie sau pentru o succesiune de operaţii, deoarece sînt eleminaţi timpii morţi şi transvazările;
- reducerea consumului de energie prin diminuarea la maxim a pierderilor de şarjă;
- ameliorarea transferului termic, deoarece curentul de fluid are viteza maximă lîngă peretele recipientului;
- simplificarea operaţiilor de curăţire, prin punerea în circulaţie cu ajutorul amestecătorului a unei mici cantităţi de lichid pentru spălare, care este suficientă pentru a spăla toată incinta;
- rentabilizarea la maximum a puterii instalate prin recuperarea efectelor centrifuge;
- se poate conta pe un efect de autocurăţire, datorită circulaţiei produsului;
- solicitarea avantajoasă a arborelui amestecătorului; datorită acţionării, de obicei, pe la partea inferioară a recipientului, arborele este scurt, iar tensiunea încovoietoare este mică;
- economisirea materialelor de construcţie, ca urmare a două aspecte:

a) forma sferică asigură un volum maxim la o suprafaţa laterală minimă;

b) starea de tensiune din peretele unui recipient sferic, este inferioară stării de tensiune din peretele unui recipient cilindric cu acelaşi diametru, care lucrează la aceeiaşi presiune interioară [1].

Desigur, se poate face observaţia că un recipient sferic este mai dificil de construit decît un recipient cilindric; superioritatea sa poate fi pusă cu uşurinţă în evidenţă, şi în acest caz, printr-un calcul economic.

Domenii de utilizare

Recipientele sferice cu dispozitive de amestecare se pretează a fi folosite cu rezultate bune în domenii foarte diferite, printre cele mai importante dintre industriile interesate fiind: industria chimică, industria farmaceutică, indusrtia cosmetică, industria alimentară, industria materialelor plastice, industria pulberilor metalurgice, industria materialelor ceramice şi electroceramice, industria lacurilor şi vopselelor, industria coloranţilor, industria cleiurilor şi adezivilor etc.

Cîteva dintre recipientele sferice cu dispozitive de amestecare folosite în diferite domenii de activitate, sînt prezentate în cele ce urmează.

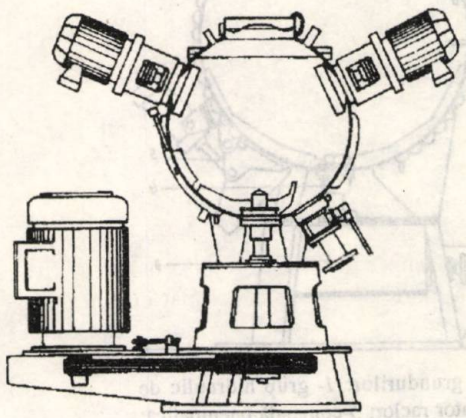


Fig.4. Reactor pentru industria alimentară

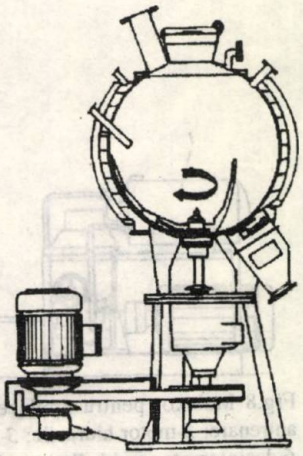


Fig.5. Reactor pentru industria farmaceutică

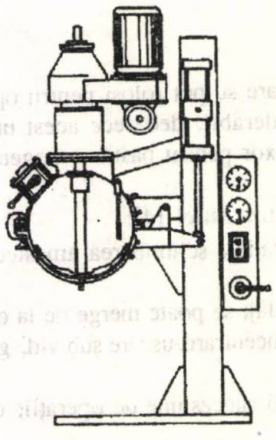


Fig.6. Reactor pentru industria explozivilor

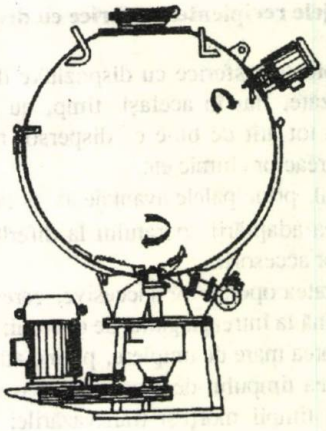


Fig. 7. Reactor pentru industrria cleiurilor şi adezivilor

Astfel, în figura 4 se poate vedea un reactor utilizat în industria alimentară, care asigură un triplu rol-omogenizare, sfărîmare şi fierbere în vederea preparării diferitelor feluri de mîncare. Aparatul este dotat cu două dezintegratoare rapide şi cu manta de încălzire, acţionarea fiind asigurată de un motor electric cu două turaţii.

Utilajul din figura 5, conceput special pentru industria farmaceutică este construit din oţel austenitic, fiind prevăzut cu o manta de încălzire dublă, echipament pentru funcţionare sub vid înaintat şi cu variator de turaţie. Acest aparat asigură un proces de fabricare complex, care presupune o reacţie lichid-lichid, urmată apoi de cristalizare, solidificare, uscare sub vid şi în sfîrşit, dezintegrare, pentru a obţine în final o pudră cu granulometrie constantă.

Pentru industria explozivilor, a fost proiectat un utilaj (fig.6), în care se realizează dizolvarea nitratului şi apoi gelifierea sa, cu încorporarea trinitroglicerinei. La alegerea soluţiilor constructive s-a avut în vedere evitarea tuturor frecărilor periculoase ale produsului. Acţionarea se face pe la partea superioară, existînd posibilitatea variaţiei turaţiei amestecătorului raclor. Golirea totală se obţine prin rabaterea semisferei inferioare, comandată printr-un cric hidraulic.

În industria cleiurilor şi adezivilor se foloseşte aparatul din figura 7, construit din oţel inoxidabil, cu manta de încălzire. Acesta asigură dizolvarea elastomerilor naturali sau sintetici cu formule foarte diferite, în medii care pot atinge mai mult de 100 000 cP şi cu timpi de dizolvare de ordinul a cinci ore pentru formulele curente. El înlocuieşte malaxoarele cu braţe elicoidale, asigurînd un ciclu de patru ori mai scurt, pentru o şarjă de şase tone.

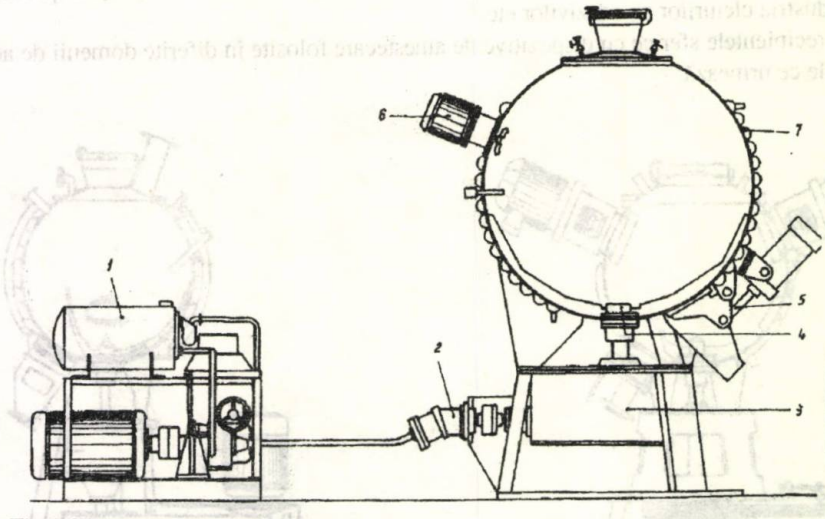


Fig.8 Malaxor pentru producerea masticurilor şi grundurilor: *1*- grup hidraulic de antrenare; *2*-motor hidraulic; *3*-reductor; *4*-amestecator raclor; *5*-comandă pneumatică; *6*-dezintegrator rapid; *7*-serpentină exterioară de încălzire

Un malaxor pentru producerea masticurilor şi grundurilor este prezentat în figura 8. Utilajul este antrenat de un grup hidraulic de 165 KW, asigurînd producţia de mastic şi grund de foartă înaltă vîscozitate.

Acţionarea hidraulică prezintă avantajul că se poate folosi în prezenţa mediilor inflamabile sau explozibile, asigurînd totodată şi posibilitatea varierii turaţiei amestecătorului.

Cu toate că folosirea reactoarelor sferice cu dispozitive de amestecare este de dată relativ recentă, ele s-au impus datorită supleţii cu care se pot adapta la operaţii foarte diferite, de la omogenizare pînă la măcinare sau granulare.

Reducerea timpului de lucru şi micşorarea consumului de materiale de construcţie, sînt cei doi factori majori, care au ca efect diminuarea consumului energetic şi recomandă aceste utilaje ca o alternativă de perspectivă în construcţia recipientelor cu dispozitive de amestecare.

Bibliografie

1.JINESCU, V.V., Utilaj tehnologic pentru industrii de proces, vol. I şi vol. IV, Bucureşti, Ed.Tehnică, 1989

2. xxx Moritz (Franţa). Agitation Industrielle. Prospecte.

3. xxx SEM (Franţa). Procédés et machines pour la melange. Prospecte.

4. TACĂ, C.C., Stadiul actual al calculului de rezistenţă şi rigiditate al elementelor componente ale dispozitivelor de amestecare, pentru recipiente sferice şi cilindrice. Referat în cadrul doctoratului, I.P.B., 1992.

Intrat în redacţie : 24 VII 1992

recenzii

J.E.MARK, H.R.ALLCOCK şi R. WEST. **Polimeri anorganici.** Inorganic Polimers, Ed.Prentince Hall. Inc.New Jersey 1992, 272 p.

Acesta este primul volum care face parte dintr-o colecţie intitulată "Polimer Science and Engineering Series", al cărui editor este J.E.Mark de la Universitatea din Cincinati S.U.A., după cum se arată în cuvîntul înainte. Această serie îşi propune să trateze chimia organică a polimerilor, care se referă la fizico-chimie şi chimie fizică, fabricarea polimerilor şi alte aspecte ale ingineriei şi aplicaţiile acestora ca materiale.

Lucrarea este structurată în şase capitole. Primul capitol, introductiv, familiarizează cititorul cu noţiunea de polimeri, nomenclatura acestora şi interesul manifestat pentru polimerii anorganici.

Capitolul al doilea se ocupă de caracterizarea polimerilor, în ceea ce priveşte greutatea moleculară, distribuţia greutăţii moleculare, alte caracterizări structurale, statistica lanţului, solubilităţi, tranziţii, spectroscopie NMR, proprietăţi mecanice. Sînt prezentate numeroase exemple de caracterizări ale polimerilor.

Capitolul al treilea, mai extins, face o introducere în polifosfazene, care din punct de vedere al sintezelor, dar mai ales al utilizărilor se numără printre cei mai versatili polimeri anorganici cunoscuţi. Au fost deja sintetizate circa 300 polifosfazene. Istoria acestui domeniu al polimerilor începe cu lucrările din anul 1834 ale lui Wöhler şi Rose, iar Stokes a dovedit în 1897 caracterul polimeric al acestor compuşi. Cea mai importantă contribuţie la dezvoltarea acestor polimeri i se datorează lui Allcock.

În acest capitol sînt indicate metodele de sinteză ca: substituţia macromoleculară, polimerizarea fosfazenelor ciclice organo- sau organometalo substituite şi sinteza poli (organofosfazenelor) prin reacţii de condensare. De asemenea, sînt descrise mecanismele de polimerizare prin închiderea a trei cicluri, modelul moleculelor mici, structura moleculară a polifosfazenelor, relaţiile dintre structură şi proprietăţi. Se dau date în legătură cu elastomerii, firele şi fibrele de fosfazene care au un viitor promiţător şi chiar au aplicaţii biomedicale sau ca membrane, matrice pentru imobilizarea enzimelor, medicamente, cristale lichide.

Se cunosc, de asemenea, policarbofosfazene, şi politiofosfazene, ceramice anorganice derivate din fosfazene.

Polisiloxanii şi polimerii înrudiţi formează subiectul celui de al patrulea capitol în care se arată, în partea introductivă, importanţa şi locul ocupat de aceşti polimeri în ştiinţă şi tehnică.

În continuare se trec în revistă modul de preparare şi analiză, proprietăţile generale, homopolimerii reactivi, copolimerii şi interpenetrarea reţelelor, aplicaţiile în medicină, electronică, restaurări de lucrări de artă, construcţii, ceramică sol-gel etc. Capitolul al cincilea are ca subiect polisilanii şi polimerii înrudiţi. Sunt descrise, de asemenea, carburile de siliciu şi fotorezistorii.

Ultimul capitol, al şaselea, enunţă unii polimeri anorganici mai puţin importanţi, în prezent, în tehnică şi care nu au putut fi clasificaţi într-o clasă bine definită. Sunt pomeniţi unii polimeri anorganici, care conţin fosfor, siliciu, germaniu, sulf, seleniu, aluminiu, staniu, polimeri cu metale coordinative (metalporfirine, ftalocianine).

La sfîrşitul fiecărui capitol se indică bibliografia.

Lucrarea se adresează specialiştilor în domeniul polimerilor anorganici, chimiştilor anorganicieni cît şi studenţilor de la facultăţile de profil.

C. A. COCIAŞU

ALECSANDRU PAVEL

Filozofia securităţii tehnice în asigurarea calităţii mediului

C.Z. : 614.9

The phenomena connexion to the concept of technology, process engineering, technical systems reliability, industrial and technical security and environment protection is studied. The environment active protection premises are postulated.

După cum se cunoaşte, Biologia(gr. bios —> viaţă şi logos → cuvînt, studiu, ştiinţă) este ştiinţa vieţii, adică ştiinţa despre viaţă ca formă specială de mişcare a materiei, viaţă apărută - istoriceşte - din materia nevie, anorganică. Ca urmare şi în principal, obiectul de studiu al Biologiei este constituit din vasta problematică a materiei vii, reprezentate pe Pămînt din plante (organisme vegetale → Biologia vegetală) şi animale (organisme animale → Biologia animală). Totalitatea organismelor vegetale şi animale, care populează un anumit mediu (biotop), cu condiţii de existenţă mai mult sau mai puţin uniforme, create în mod natural sau artificial, defineşte o *biocenoză* (gr. bios, respectiv koinos —> comun).

Se precizează că, aici, prin *mediu* - natural sau artificial, înconjurător sau ambiant, abiotic (lipsit de viaţă, incompatibil cu viaţa) sau biotic (de viaţă, referitor la viaţă) - se înţelege totalitatea factorilor exteriori unui anumit organism (atmosferă, temperatură, relief, diferite componente ale existenţei etc., precum şi celelalte fiinţe vii). Aşadar, mediul geografic delimitat, în care conviețuiesc plante şi animale ale unui grup determinat, în condiţii omogene, constituie un *biotop* (gr. bios, respectiv topos —>loc).

În sens biologic, grupul de obiecte şi/sau vietăţi între care se exercită o interacţiune fie între părţi, fie între acestea şi ansamblu, şi reciproc, se denumeşte *sistem* (gr. sustêma —> împreumă, ansamblu). Ansamblul format din biotop şi biocenoză, în care se stabilesc relaţii strînse atît între organisme cît şi între acestea şi factorii abiotici, constituie un *ecosistem* (gr. oikos → casă, respectiv sustêma). Altfel spus, ecosistemul se înţelege ca o *unitate naturală* constînd din totalitatea vieţuitoarelor unui biotop, considerate împreună cu condiţiile abiotice în care trăiesc (temperatură, umiditatea, energia radiantă, atmosfera, apa, relieful ş.a.m.d.) şi alcătuind - în ansamblu - un tot unitar. Prin urmare, în cadrul unui ecosistem se statornicesc corelaţii de *interdependenţă şi echilibru* între organismele vegetale şi animale, pe de o parte şi factorii abiotici, pe de altă parte, pe baza acestor corelaţii asigurîndu-se şi desfăşurîndu-se circuitul materiei în limitele fiecărui ecosistem.

Disciplina biologică, de sine stătătoare, care are ca obiect de studiu corelaţiile şi interrelaţiile dintre organisme şi mediul lor de viaţă (biotic şi abiotic), este cunoscută sub denumirea de *Ecologie* (gr. oikos şi logos), termenul respectiv fiind introdus în circuitul limbajelor ştiinţifice de către savantul german Ernst

Prof.dr.ing.ALECSANDRU PAVEL, Universitatea din Ploieşti - Institutul de Petrol şi Gaze - Departamentul de Fiabilitate

Haeckel (1834-1919), biolog de renume din Potsdam. În principal, problematica ecologiei - printre altele - include: studiul circulaţiei materiei şi energiei în biosferă (gr. bios şi sphaira —> bulă, balon); principiile productivităţii biologice şi deci, ale biotehnologiei; dinamica populaţiilor de animale (ecologia animală), plante (ecologia plantelor) etc; principiile conservării şi reproducerii resurselor naturale; fundamentele, principiile şi preceptele conservării şi protecţiei mediului etc.

Ştiinţa interdisciplinară, având ca obiect studierea, elaborarea, aplicarea (în industrie, în agricultură, în ecologie, în cercetare, în laboratoare, în învăţământ ş.a.m.d.), derularea/desfăşurarea şi finalizarea cu efecte palpabile a metodelor, procedeelor, proceselor, operaţiilor şi mijloacelor de *prelucrare* a substanţelor, materialelor, produselor, cunoştinţelor tehnico-ştiinţifice, informaţiilor, datelor (de analiză, de cercetare, experimentale, statistice etc), se numeşte - în general - *Tehnologie* (fr. technologie). Specialistul în tehnologie se numeşte *technolog* (fr. tehnologue) şi tot ceea ce se referă la tehnologie, respectiv, tot ceea ce ţine de tehnologie sau/şi aparţine tehnologiei se numeşte tehnologic (fr.technologique). Ca ştiinţă, tehnologia s-a dezvoltat fundamentîndu-se pe/şi în strînsă corelare cu alte ştiinţe şi discipline (matematică; fizică; chimie; electrotehnică; termodinamică; mecanica sistemelor tehnice; studiul materialelor; mecanica, rezistenţa şi fracturarea materialelor; elemente/organe de maşini; economie industrială şi economie politică; fiabilitatea sistemelor; management; marcheting; risc, predicţie şi haologie/haotică ş.a.).

Oricare acţiune de viciere, infectare, infestare, impurificare, contaminare, îmbîcsire, murdărire, profanare etc., care face ca aerul, apa, solul, subsolul, mediul de viaţă, mediul sau climatul social ş.a. să devină nocive dintr-un motiv oarecare, respectiv din cauza deşeurilor şi emanaţiilor biologice, deşeurilor şi deversărilor industriale, reziduurilor industriale şi de altă natură, dejecţiilor, gazelor de eşapament, scăpărilor de substanţe chimice neneutre aflate în diferite stări fizice (lichide, gaz, praf, pulbere, bulgări etc.), gunoiului, zgomotului, cultivării unor mentalităţi şi/sau ideologii neconforme ş.a.m.d., se denumeşte *poluare* (fr. pollution; engl. pollution). Prin urmare, poluarea poate fi, de la caz, la caz, industrială, agricolă, urbană, sonoră, naturală (biologică), artificială (tehnologică), socială, normală sau forţată, de echilibru, (biologică) sau *de* dezechilibru (tehnologică)etc. Evident, poluarea *de echilibru* (naturală, biologică) este un atribut al vieţii, urmînd a dispare odată cu dispariţia vieţii, iar ecosistemele afectate de poluarea *de* dezechilibru (naturală, artificială, tehnologică etc) nu mai pot constitui unităţi naturale perene şi, deci, în ansamblul lor, nu mai au cum alcătui cîte un top unitar. Oricare acţiune de combatere a poluării, în vederea refacerii echilibrului ecologic şi, astfel, a asigurării calităţii corespunzătoare a biotopului, respectiv a mediului, se numeşte *depoluare*. Singura modalitate certă, însă, de menţinere, adică de conservare, respectiv de asigurare perenă şi necostisitoare a calităţii biotopului şi, deci, a mediului o constituie evitarea poluării, aceasta fiind pe deplin realizabilă prin folosirea de strategii, tehnici şi tehnologii de *protecţie ecologică*.

În Tehnică şi, prin urmare, în inginerie, prin *protecţie* (lat. protectio ; fr. protection) se înţelege totalitatea acţiunilor, măsurilor şi mijloacelor materiale (dispozitivelor şi sistemelor tehnice), prin care se urmăreşte şi se asigură, totodată, suprimarea, limitarea sau/şi semnalizarea efectelor dăunătoare sau nedorite, datorate unor cauze exterioare, asupra personalului, materialelor aflate în operă, maşinilor, aparatelor, altor utilaje, structurilor, instalaţiilor, mediului înconjurător etc. Din punctul de vedere al obiectului, mijloacelor materiale utilizate şi/sau cauzelor exterioare combătute, *protecţia tehnică* poate fi: a muncii şi, deci, a personalului; anticorosivă; antierosivă; antitermică; antifonică; antiblistering; anticarburare; antiexplozivă; antiincendiu; împotriva vibraţiilor, suprasolicitărilor, degradării, radiaţiilor, electrocutărilor etc.; antigrizutoasă; antichimică; antinucleară; catodică (anticorosivă) sau anodică (de asemenea anticorosivă), antitrăsnet (paratoneră) ş.a.m.d.Cu semnificaţii deja consacrate şi indubitabil precizate, se mai folosesc conceptele de *protecţie juridică, protecţie umană, protecţie socială, protecţie a mediului, protecţie ecologică* şi numeroase altele.

Dată fiind tema abordată, pentru a se rămîne în context, se adoptă conceptul de "protecţie antipoluare" sau, mai riguros, de "protecţie antipoluantă" - simbolizată PAP şi incluzînd "protecţia ecologică", prin aceasta înţelegîndu-se totalitatea acţiunilor, măsurilor (tehnico-organizatorice, tehnologice, sociale, conjuncturale etc.) şi mijloacelor materiale care vizează şi, totodată, asigură detectarea, localizarea, limitarea (din punctul de vedere al efectelor) şi eliminarea surselor posibile şi/sau probabile de poluare a mediului sau implicînd riscuri de poluare a mediului.

Astfel definită, *protecţia antipoluantă* (PAP), ca modalitate de asigurare a calităţii mediului, poate fi:

a) *activă* - cea având ca funcţie primordială *prevenirea poluării* şi ca funcţie derivată, asociată, combaterea eventuală a poluării;

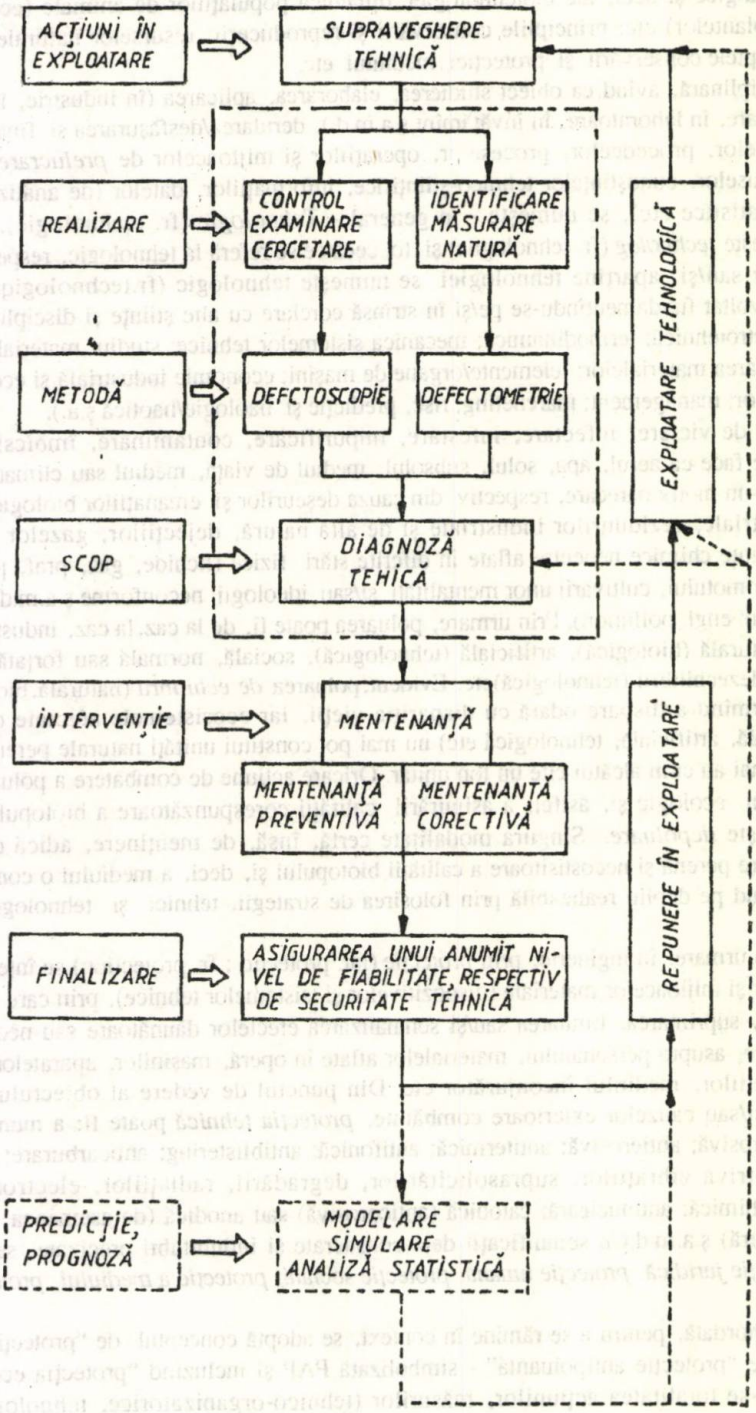


Fig.1. Supravegherea tehnică - atributele şi conexiunile sale

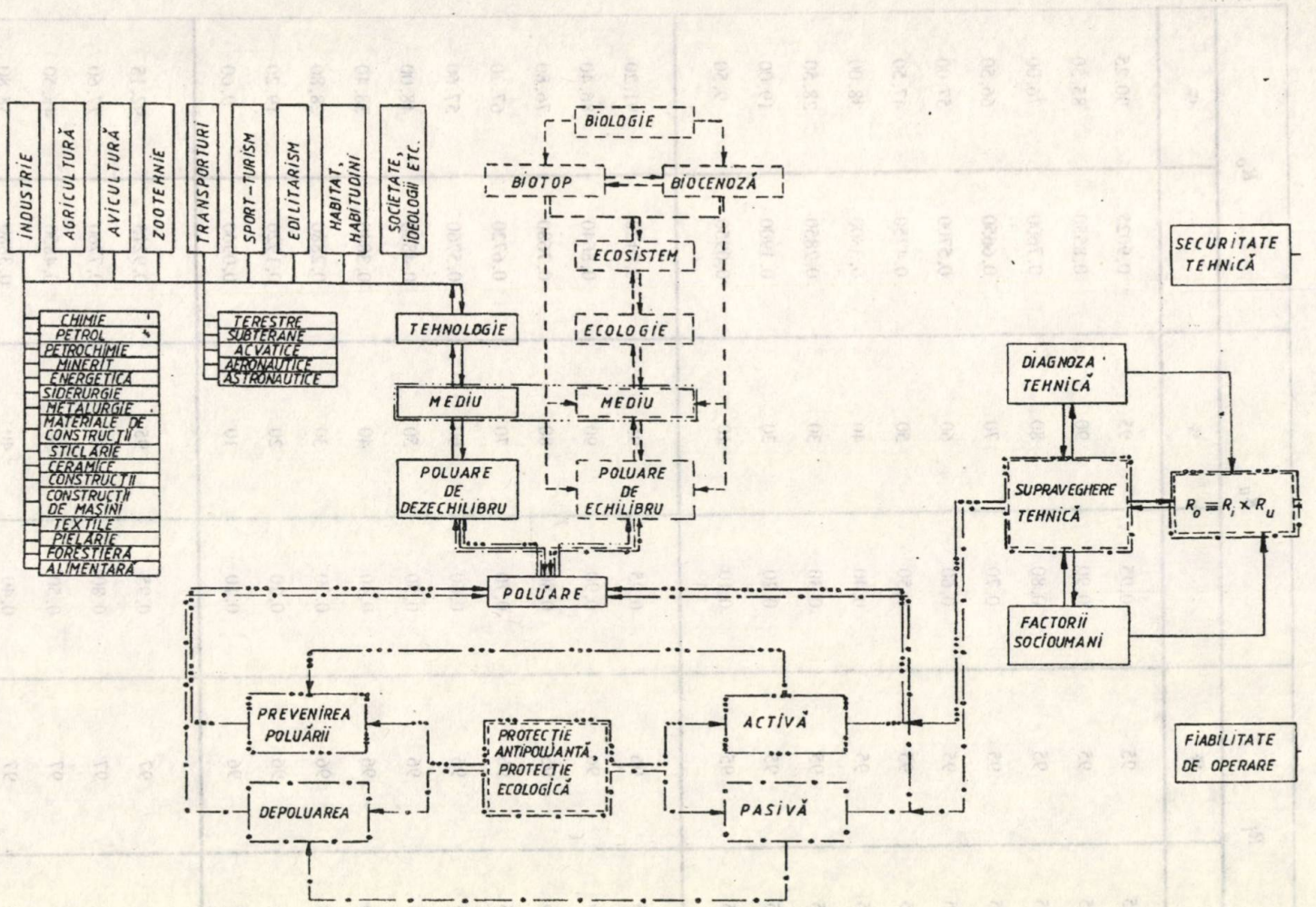


Fig.2.Conexiunile fenomenologice şi terminologice privind implicarea securităţii tehnice în asigurarea calităţii mediului

Tabelul 1

CORELAREA EXEMPLIFICATIVĂ A UNOR NIVELURI DE FIABILITATE

R_i		R_u		R_o	
-	%	-	%	-	%
0,95	95	0,95	95	0,9025	90,25
0,95	95	0,90	90	0,8550	85,50
0,95	95	0,80	80	0,7600	76,00
0,95	95	0,70	70	0,6650	66,50
0,95	95	0,60	60	0,5700	57,00
0,95	95	0,50	50	0,4750	47,50
0,95	95	0,40	40	0,3800	38,00
0,95	95	0,30	30	0,2850	28,50
0,95	95	0,20	20	0,1900	19,00
0,95	95	0,10	10	0,0950	9,50
0,96	96	0,95	95	0,9120	91,20
0,96	96	0,90	90	0,8640	86,40
0,96	96	0,80	80	0,7680	76,80
0,96	96	0,70	70	0,6720	67,20
0,96	96	0,60	60	0,5760	57,60
0,96	96	0,50	50	0,4800	48,00
0,96	96	0,40	40	0,3840	38,40
0,96	96	0,30	30	0,2880	28,80
0,96	96	0,20	20	0,1920	19,20
0,96	96	0,10	10	0,0960	9,60
0,97	97	0,95	95	0,9215	92,15
0,97	97	0,80	80	0,7760	77,60
0,97	97	0,50	50	0,4850	48,50
0,97	97	0,40	40	0,3880	38,80
0,97	97	0,30	30	0,2910	29,10
0,97	97	0,20	20	0,1940	19,40
0,97	97	0,10	10	0,0970	9,70

b) *pasivă* - cea avînd ca funcţie primordială *depoluarea*, respectiv *combaterea* poluării şi ca funcţie implicită, de cele mai multe ori facultativă, prevenirea oricum ulterioară depoluării, a poluării.

Evident şi contrar preocupărilor tehnologice indigene precumpănitoare actuale, cea care trebuie să primeze este *PAP activă*, în continuare aceasta rămîne în atenţia autorului. Practic, în prezent, PAP activă este realizabilă prin metode, procedee şi mijloace (MPM) moderne de *supraveghere tehnică* (fig. 1), respectiv prin *diagnoză tehnică*, pe de o parte şi prin implicarea *factorului sociouman*, ca factor de fiabilitate, pe de altă parte (fig.2). Or, supravegherea tehnică, materializată prin MPM specifice *defectologiei* (lat. defectus→ defect; gr. logos), respectiv diagnozei (gr. dia → prin şi gnosis —-> cunoaştere) tehnice, într-un context determinat sau nominalizat de fiabilitate, este atributul definitoriu al *Securităţii tehnic*e ca disciplină tehnico-ştiinţifică.

Ca termen lingvistic de largă utilizare, conceptul de *securitate* (lat. securitas; fr. sécurité; engl. safety; germ. Sicherheit; rus. bezopasnost) semnifică faptul de a fi la adăpost de orice pericol, sentimentul de încredere şi de linişte pe care îl asigură absenţa oricărui pericol, absenţa riscurilor de accidentare şi, chiar, protecţia sau apărarea, în general. Semnificaţii particulare, de la caz la caz precizate ca atare, revin conceptelor de securitate militară, securitate naţională, securitate socială, securitate colectivă, securitate publică, securitate rutieră, securitate a muncii, securitate tehnică ş.a.m.d. Actualmente, se impune cu acuitate a se vorbi şi despre *securitatea ecologică*, respectiv despre *securitatea mediului*, care, cum nu este greu de dovedit, este determinant condiţionată, printre altele şi de cele mai multe ori, de *securitatea tehnică*.

Pentru un nivel de fiabilitate impus, nominalizat, determinat, evaluat, prognozat sau predictiv, *securitatea tehnică* se defineşte ca fiind starea raporturilor relative dintre elemente, componente sau sisteme tehnice, în general, respectiv dintre un anumit element, o animită componentă, un anumit sistem tehnic şi mediul înconjurător ori factorul uman (implicat ca atare - tehnologic, industrial, social etc.), în particular, starea respectivă fiind creată ca urmare a *impunerii* aplicării şi respectării anumitor măsuri tehnico-tehnologico-organizatorice, în scopul primordial al prevenirii avariilor şi/sau accidentelor.Prin urmare, cantitativ şi, deci, din punctul de vedere matematic, securitatea tehnică reprezintă o mărime probabilistică, respectiv probabilitatea ca o avarie, de o anumită speţă, să nu survină. Dimpotrivă, probabilitatea ca un eveniment generator de avarie sau o avarie, de o anumită speţă (minoră, majoră, catastrofală), să se producă reprezintă *riscul tehnic*. Aceste din urmă mărimi probabilistice-securitatea tehnică şi riscul tehnic- sînt *variabile* în timp (securitatea tehnică scade, riscul tehnic creşte) şi sînt *complementare*, în permanenţă suma lor menţinîndu-se unitară (100%).

Sfera conceptului tehnic de fiabilitate o include pe cea a conceptului de securitate tehnică (deci şi pe cea a conceptului de risc tehnic) în condiţiile multor puncte comune, deoarece materializarea lor practică se realizează prin intermediul unor indicatori ce se referă la comportarea viitoare, într-o largă perspectivă, a elementelor, componentelor şi sistemelor tehnice sau tehnologice. În mod determinant, însă, strategiile de fiabilitate sînt fundamentate şi structurate potrivit unor criterii *economice*, pe cînd strategiile de securitate tehnică sînt elaborate şi orientate pe baza unor criterii *sociale*, de la bun început presupunîndu-se, cu priorităţi nediscutabile, asigurarea protecţiei maxime a oamenilor, a valorilor naţionale şi a mediului. Iată, aşadar, prin ce trebuie deosebit conceptul tehnic de fiabilitate de cel de securitate tehnică şi, implicit, de cel de risc tehnic, ultimele incluzînd numai o parte (uneori mică, alteori mare) din preceptele fiabilităţii. În condiţiile specifice activităţii tehnologice industriale moderne, această din urmă constatare ştiinţifică nu trebuie să fie dezarmantă şi nici nu trebuie să excludă - niciodată - obigativitatea de a analiza aspectele securităţii tehnice într-o manieră destinctă, începînd chiar cu faza de proiectare. De altfel, în sens terminologic, fiabilitatea (fr.fiabilitaté; engl. reliability; germ. Zuverlässigkeit; rus. nadejnost) şi securitatea tehnică sînt concepte inconfundabile.

A supraveghea, uneori cu sens de a superviza, înseamnă a observa, a păzi cu atenţie şi cu autoritate, a avea şi a menţine sub control. Prin urmare, în forma sa generală, fundamentală, *supravegherea tehnică* se înţelege ca fiind totalitatea acţiunilor de asigurare a respectării prescripţiilor, regulamentelor, codurilor şi legislaţiei, toate tehnice, tehnologice şi/sau tehnico-organizatorice, prin care se stabilesc nivelurile corespunzătoare ale fiabilităţii de operare (R_O —> fiabilităţii operaţionale) la un moment anumit, acestora revenindu-le niveluri determinate de securitate tehnică (S_O). Politica de supraveghere tehnică este un atribut al organelor şi organismelor specializate, adeseori de tip poliţienesc, uneori cu prerogative de stat, alteori cu prerogative de patronat, firmă, societate, departament, zonă geopolitică etc. Or, în conformitate cu axioma probabilităţilor comune, fiabilitatea *operaţională* R_O, adică fiabilitatea *reală*, efectivă, la beneficiar

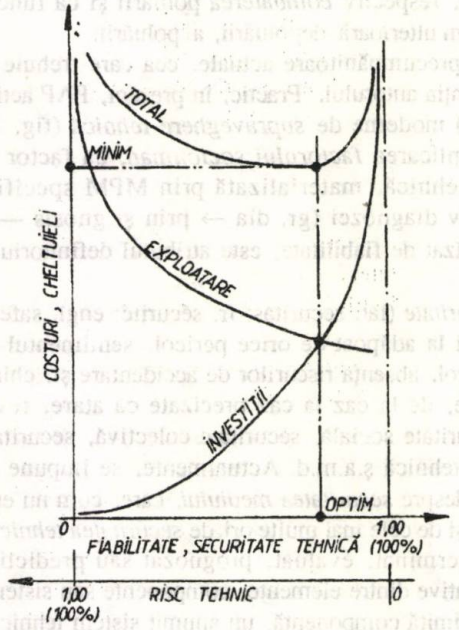


Fig.3.Corelarea costurilor (cheltuielilor) cu fiabilitatea

sau la utilizator, este identic egală cu produsul dintre fiabilitatea *inerentă* R_i, adică fiabilitatea *proprie*, aşa-zisă constructivă, a elementului, componentei, sistemului etc., pe de o parte şi fiabilitatea de *utilizare* R_u, adică fiabilitatea care *reflectă* factorii de amplasare (teritorială)-deservire-operare (tehnologică), respectiv factorii umani, sociali, climatici, tectonici ş.a., pe de altă parte, rezultînd $R_O \equiv R_i \times R_u$. Datele exemplificative din tabelul 1 atestă inechivoc că, pentru asigurarea şi menţinerea unei anumite fiabilităţi operaţionale (R_O), căreia îi va corespunde o determinată securitate tehnică (S_0), este necesar şi economic avantajos sau tentant a se acţiona nu numai in sensul ameliorării (de exemplu prin retehnologizare → engl. retrofitting etc. a) fiabilităţii inerente(R_i), mai ales cînd aceasta din urmă se situează la niveluri dintre cele mai ridicate (fig. 3), ci şi în sensul elevării conduitei generale a personalului de exploatare prin pregătire profesională, implicare disciplinată şi responsabilă, educaţie civică, cointeresare materială şi socială etc., mai ales cînd fiabilitatea de utilizare (R_u) are valori revenind unor niveluri modeste sau mediocre (fig. 3).

Dată fiind starea prezentă, tehnică şi tehnologică, a industriei româneşti, o ameliorare sensibilă de securitate tehnică, cu reverberaţii majore privind asigurarea calităţii mediului, se poate asigura prin:

1) amplificarea drastică a fiabilităţii de utilizare R_u, ceea ce presupune modificarea radicală a politicii de personal, respectiv asigurarea de mijloace materiale şi financiare destinate cultivării unei conduite profesionale moderne şi unei vieţi personale civilizate; ca urmare, şcoala - alături de familie - trebuie să devină în planul preocupărilor primordiale ale naţiunii, iar social trebuie să se facă simţită ca atare şi nu ca un atribut al propagandei avînd o culoare politică sau alta; *aşa cum ţara nu poate fi bogată cu oameni săraci, tot astfel mediul nu poate fi curat cu oameni murdari*;

2) ameliorarea mai mult sau mai puţin sensibilă a fiabilităţii inerte R_i, ceea ce implică retehnologizarea de la caz la caz, reechiparea de asemenea de la caz la caz şi asigurarea MPM corespunzătoare, moderne, de diagnoză tehnică şi diagnosticare tehnică în toate cazurile (fig. 4), urmînd ca mentenabilitatea, prin acţiunile adecvate de mentenanţă preventivă şi corectivă, să se instaleze ca un criteriu de atestare - la un moment dat a aptitudinilor, performanţelor, disponibilităţilor etc. tehnice, tehnologice, nepoluant ş.a.m.d.; *aşa cum prin strategii de profilaxie* se *asigură prevenirea apariţiei şi răspîndirii bolilor, tot astfel prin diagnosticarea tehnică se implică protecţia antipoluantă (PAP) activă şi, deci , se asigură calitatea mediului.*

Din păcate, adoptarea de măsuri tehnico-organizatorice şi de strategii vizînd ameliorarea securităţii tehnice şi, deci, a protecţiei antipoluante (PAP) nu poate fi trecută dincolo de anumite "posibilităţi" ale societăţii umane,respectiv nu poate depăşi nişte aşa-zise "limite raţionale" ale implicării tehnico-economice a societăţii umane. Bunăoară, nu se pot accepta cheltuieli oricît de mari (de exemplu sub forma unor investiţii

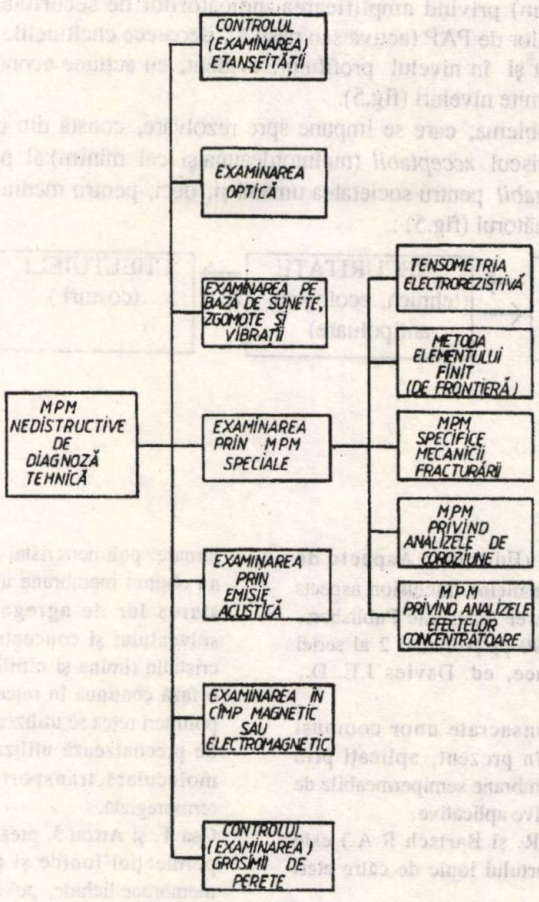


Fig.4. O clasificare a metodelor, procedeelor şi mijloacelor (MPM) de diagnoză tehnică.

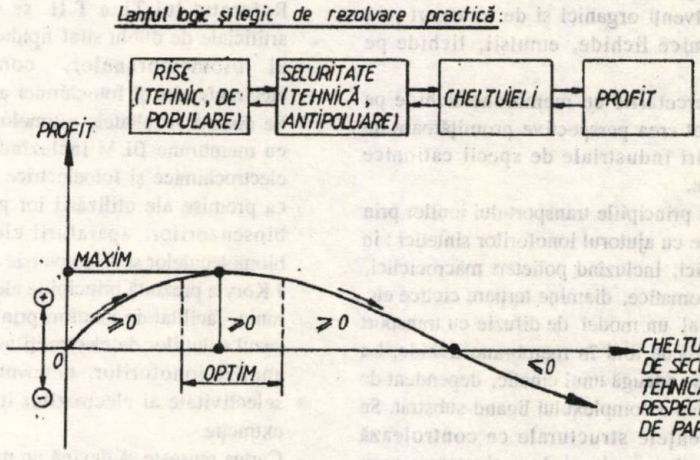
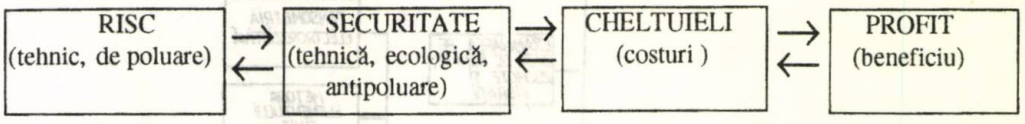


Fig.5. Corelarea profitului cu cheltuielile de securitate tehnică, respectiv cu cheltuierlile de protecţie antipoluantă (PAP)

suplimentare care se impun) privind amplificarea indicatorilor de securitate tehnică, cu efecte similar favorabile asupra indicatorilor de PAP (activă sau pasivă), deoarece cheltuielile respective se regăsesc direct atît în costul producţiei, cît şi în nivelul profitului, evident, cu acţiune economică defavorabilă sau chiar dezastroasă dincolo de anumite niveluri (fig.5).

Ca urmare, practic, problema, care se impune spre rezolvare, constă din corelarea nivelului *maxim* al cheltuielilor în discuţie cu riscul *acceptabil* (nu întotdeauna şi cel minim) al poluării industriale, respectiv cu riscul tehnic cel *acceptabil* pentru societatea umană şi, deci, pentru mediul înconjurător, lanţul logic şi legic de rezolvare fiind următorul (fig.5) :



Intrat în redacţie : 6 VII 1992

recenzii

OSA T. şi ATWOOD J.L. (Editori) : **Aspecte de incluziune în chimia membranelor**. Inclusion aspects of membrane chemistry. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Olanda, 1991, 290 pp.(volumul 2 al seriei "Topics in Inclusion Science, ed. Davies J.E. D., Kluwer Academic Publ.).

Cuprinde şase referate consacrate unor compuşi organici, intens cercetaţi în prezent, aplicaţi prin incluziune în chimia unor membrane semipermeabile de interes major şi largi perspective aplicative.

Primul referat(Brown Ph. R. şi Bartsch R.A.) este destinat extracţiei şi transportului ionic de către eteri coroană proton-ionizabili.

Se trec în revistă sintezele a circa 250 de polieteri macrociclici proton-ionizabili. Pentru acest tip de compuşi sînt prezentate succint comportarea la complexare (studii de complexare biomimetică-molecule bioorganice,ale ionilor metalici), reacţii la interfaţă apos-organică, studii de extracţie a complecşilor în solvenţi organici şi de transport prin membrane : volumice lichide, emulsii, lichide pe suport.

Se consideră că cercetările cu membrane lichide pe suport polimeric pot crea perspective promiţătoare de utilizare în separări industriale de specii cationice metalice şi biologice.

Fyles T.M. prezintă principiile transportului ionilor prin membrane artificiale cu ajutorul ionoforilor sintetici : în principiu biomimetici, incluzînd polieteri macrociclici, amine secundare aromatice, diamine terţiare ciclice etc. Se prezintă în special un model de difuzie cu transport facilitat de purtătorii de ioni în membrane lichide. La regimul difuzional se adaugă unul cinetic, dependent de constanta de disociere a complexului ligand-substrat. Se examinează influenţele structurale ce controlează transportul, stabilindu-se criterii de proiectare a unor noi ionofori şi utilizare eficientă a acestora în separări ion-selective.

Kajiyama T. descrie obţinerea unui nou tip de membrane compozite binare : polimer/cristal lichid şi ternare: polimer/cristal lichid/eter coroană amfifilic. S-au obţinut membrane ultrasubţiri (20 nm), grosimea şi starea lor de agregare fiind controlate de tipul solventului şi concentraţia soluţiei. Materialul lichid cristalin (imine şi nitrili aromatici substituiţi) formează o fază continuă în reţeaua matricială a polimerului. Ca polimeri reţea se utilizează policarbonaţi şi PVC.

Se preconizează utilizarea pentru oxigenări, filtrare moleculară, transport cationic şi permeaţie ionică termoreglată.

Osa T. şi Anzai J. prezintă principii ale fotocontrolului permeaţiei ionice şi potenţialului de membrană la membrane lichide, polimerice şi dublu strat lipidice. Ca purtători de ioni fotosensibili sînt utilizaţi derivaţi de acid cinamic, azobenzen (unii conţinînd eteri coroană) şi de spirobenzopiran. Se trec în revistă şi membrane polimerice cu potenţial sensibil la fotoiradiere. Se prevede aplicarea membranelor fotosensibile la construcţia ion- şi biosenzorilor.

Referatul lui Tien T.H. se ocupă de membranele artificiale de dublu strat lipidic ca model experimental al biomembranelor, concentrîndu-se asupra electrochimiei şi fotochimiei acestui tip de membrane. Se discută rezultatele ultimelor experienţe fotochimice cu membrane BLM incluzînd pigmenţi. Proprietăţile electrochimice şi fotoelectrice ale BLM sînt prezentate ca premise ale utilizării lor potenţiale în dezvoltarea biosenzorilor, aparaturii electronice de detecţie a biomoleculelor şi de conversie a energiei solare.

J.Koryta prezintă principiile electrochimiei transportului ionic, facilitat de ionofori prin interfeţe lichid/lichid, în cazul soluţiilor de electroliţi nemiscibile, cu aplicaţii în analiza ionoforilor, determinarea coeficienţilor de selectivitate ai electrozilor ion -selectivi şi studii de extracţie.

Cartea reuşeşte să devină un material incitativ şi o sursă de idei pentru cercetători, constituind pentru chimiştii organicieni şi specialiştii în membranologie o sinteză la zi a rezultatelor unui domeniu interdisciplinar de mare actualitate.

Mişu MOSCOVICI

Scurte comunicări

RADU VLĂDEA, MARIANA ŞTEFĂNUŢ, ELISAVET AMANATIDOU

Spargerea membranelor lichide de tip emulsie în cîmp electric

Compuşii chimic valoroşi sau poluanţii pot fi îndepărtaţi din apele reziduale prin încapsulare în picături de emulsie folosind tehnica membranelor lichide (fig.1) [1].

Se realizează astfel separarea şi concentrarea lor într-un volum redus de lichid, care poate fi apoi prelucrat pentru recuperare sau distrugere.

Procedeul presupune patru etape:

1. obţinerea emulsiei primare(de cele mai multe ori apă/ulei-*A / U*);
2. contactarea emulsiei cu faza ce conţine specia chimică de interes şi permeaţia prin membrană ;
3. separarea membranei lichide de faza apoasă externă;
4. spargerea membranei (emulsiei epuizate).

In această lucrare se tratează spargerea membranelor lichide epuizate care conţin ioni CO^{2+} [2]. Se realizează separarea celor două faze: faza internă apoasă, ce conţine ioni Co^{2+}, şi faza organică(membrana), în care sînt dizolvaţi "carrierul" şi emulgatorul.

Există mai multe metode de spargere a emulsiilor [3,4,5] : metode chimice (agenţi de coagulare, modificarea *p*H-ului) metode termice(fierbere, congelare), metode mecanice (ultrasonare, agitare puternică combinată cu inversie de fază) şi metoda electrică. Pentru spargerea emulsiilor cu ioni de CO^{2+} a fost testată metoda electrică, una dintre cele mai rapide şi mai " curate " metode (sistemul nu este impurificat cu alţi compuşi).

Partea experimentală

Membrana este expusă unui cîmp electric alternativ, într-o celulă cilindrică, din sticlă, prevăzută cu o scală gradată în mm .

Celula este dotată cu un electrod interior, vertical, central, izolat(pentru a evita fenomenele de electrod) şi un electrod exterior, circumscris. Acestui condensator cilindric cu dielectric neomogen i se aplică tensiuni cu valori cuprinse între 0 - 5000 V şi frecvenţe de 500 - 2000 Hz. Experimental se constată că sistemul nu suferă modificări pe intervalul U = 0 - 2000 V, indiferent de frecvenţa de lucru. Pe măsură ce tensiunea creşte fenomenul de spargere a emulsiei este mai accentuat şi valoarea H/H_0 este mai mare(fig. 2. a, b, c).

Creşterea frecvenţei cîmpului defavorizează procesul de dezemulsionare (fig.3. *a, b, c*). Pentru U= 3000V se observă cel mai bine acest lucru.

Conţinutul de apă din faza organică după separare este cuprins între 0, 8 - 1, 5 %, corespunzător datelor de literatură [7]. Analizele au fost efectuate prin metoda Karl-Fischer(tabelul 1).

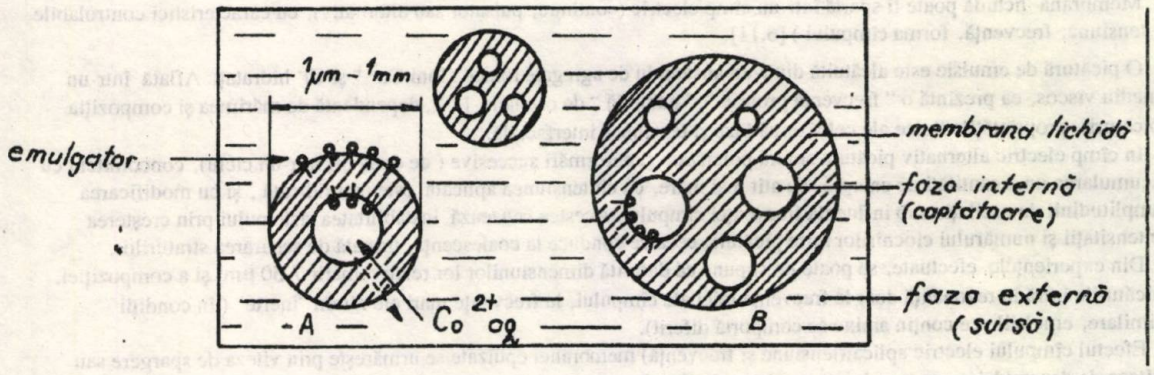


Fig.1. Captarea poluanţilor din ape reziduale

Prof. dr.ing. RADU VLĂDEA, Universitatea Tehnică - Timişoara. Facultatea de Chimie Industrială. Ing. MARIANA ŞTEFĂNUŢ, Institutul de Ştiinţe Chimice şi Tehnologice - Timişoara. Ing. ELISAVET AMANATIDOU, Institutul de Subingineri Kozan - Grecia.

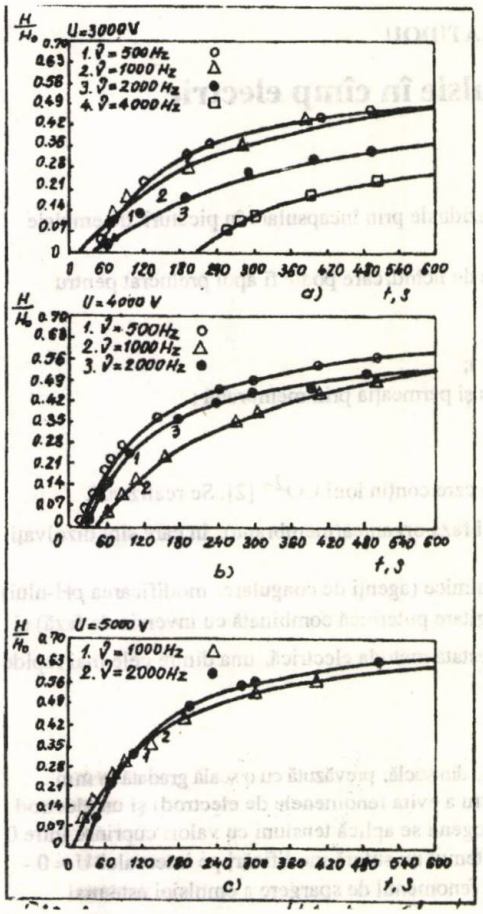


Fig.2. Influenţa tensiunii cîmpului aplicat în procesul de spargere: *a* - U = 3000 V; *b* - U = 4000 V ; *c* - U =5000 V

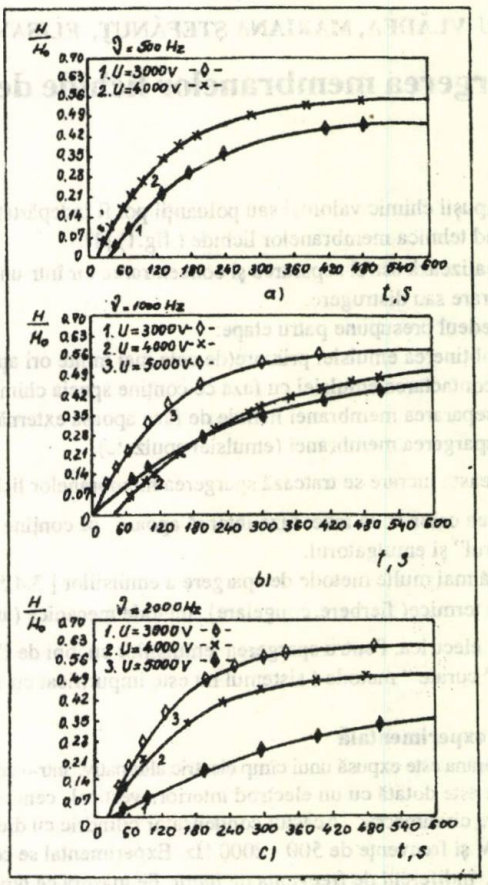


Fig.3. Influenţa frecvenţei cîmpului aplicat în procesul de spargere: *a* - υ = 500 Hz; *b* - υ = 1000 Hz; *c* - υ = 2000 Hz

Prezentarea rezultatelor

Membrana lichidă poate fi spartă într-un cîmp electric (continuu, pulsator sau alternativ), cu caracteristici controlabile (tensiune, frecvenţă, forma cîmpului) [6,11].

O picătură de emulsie este alcătuită dintr-un ansamblu de agregate ionice : ioni Co^{2+} şi Cl^- hidrataţi. Aflată într-un mediu vîscos, ea prezintă o " frecvenţă proprie ", " naturală " de oscilaţie [10], dependentă de mărimea şi compoziţia picăturii, proprietăţile fizice ale celor două faze şi tensiunea interfacială.

In cîmp electric alternativ picătura suferă polarizare şi deformări succesive (de două ori într-un ciclu), concomitent cu acumularea unei cantităţi de energie, cu atît mai mare, cu cît tensiunea aplicată este mai ridicată , şi cu modificarea amplitudinii de oscilaţie sub influenţa frecvenţei cîmpului. Acestea cauzează instabilitatea sistemului prin creşterea intensităţii şi numărului ciocnirilor între picături, ceea ce conduce la coalescenţă, urmată de separarea straturilor.

Din experienţele efectuate, se poate presupune că datorită dimensiunilor lor relativ mari(7-50 μm) şi a compoziţiei, picăturile intră în rezonanţă doar la frecvenţe mici ale cîmpului, la frecvenţe mari ele rămîn "inerte" (în condiţii similare, emulsiile ce conţin amine se comportă diferit).

Efectul cîmpului electric aplicat(tensiune şi frecvenţă) membranei epuizate se urmăreşte prin viteza de spargere sau viteza de dezemulsionare, exprimată cu ajutorul relaţiei:

$$H / H_0 = f(t, U, \upsilon) \qquad (1)$$

în care : H reprezintă înălţimea stratului de apă separat la timpul t, mm;

H_0 - înălţimea iniţială a stratului de emulsie, mm;

t - timp, s;

U - tensiunea aplicată , V;

υ - frecvenţa cîmpului, Hz.

Tabelul 1

ACŢIUNEA CIMPULUI ELECTRIC ASUPRA MEMBRANEI

Nr. crt.	Tensiune V	Frecvenţă Hz	Conţinut apă în faza organică %	Timp de declanşare, s	Timp de separare, s
1.	3000	500	1,5	35,2	
		1000	1,2	2,9	
		2000	1,13	31,3	
		4000	1,12	214,1	
2.	4000	500	1,3	11,5	600
		1000	1,14	37,0	
		2000	1,19	19,1	
3.	5000	1000	0,8	0,1	
		2000	1,19	22	

Pentru U = constant şi υ = constant se obţin curbele :

$$H / H_0 - f(t) \qquad (2)$$

care permit stabilirea unor condiţii optime pentru spargerea membranei.

Prelucrarea datelor experimentale s-a realizat cu ajutorul unui program de regresie neliniară cu optimizare SIMPLEX, realizat pe un calculator IBM/PC/XT, după o ecuaţie de forma:

$$H / H_0 = b_1 + b_2 \cdot e^{-b_3 t} \qquad (3)$$

în care : b_1, b_2, b_3 - parametri

şi care pentru valoarea : $H / H_0 = 0$ permite determinarea timpului de declanşare a procesului de coalescenţă (tabelul 1)

Spargerea emulsiilor în cîmp electric alternativ reprezintă un procedeu "curat" şi rapid, care se desfăşoară bine la tensiuni de 4000 - 5000 V şi frecvenţe de 500 Hz. Fazele separate pot fi imediat prelucrate. Metoda electrică se pretează la aplicare atît în sisteme discontinue, cît şi continue, cu bune rezultate.

Bibliografie

1. FRANKENFELD, J.W. ş a., Sep.Sci.Tech., **16**, nr.4, 1981, p.385.
2. VLĂDEA, R., AMANATIDOU, E. şi ŞTEFĂNUŢ , M., "Permeaţia ionilor CO^{2+} prin membrane lichide", în curs de apariţie
3. KATO, S., J.Chem.Eng., **21**, nr.3, 1988, p.321.
4. RUPPERT, M. ş a., Sep.Sci.Tech., **23**, nr.12/13, 1988, p.1659
5. FUMIYUKI, N. ş a., J.Membr. Sci., **38**, 1988, p.249
6. KRIECHBAUMER, A, şi MARR, R., Chem.Ing.Tech., **55**, 1983, p.707
7. ZHAOLING, F. ş a., Water Treat., 3, 1988, p.320
8. BART, H.J. ş a., Ber.Bungsenges.Phys.Chem., **93**, 1989, p.984
9. XIUJUAN, Z. ş a, Water treat., **3**, 1987, p.233
10. SCOTT, T.C., Sep.Purif.Methods, **18**, nr.1, 1989, p.65
11. TAREEV, B., Physics of Dielectric Materials, Mir. Publishers Moscova, 1975, p.184.

Intrat în redacţie : 4 V 1992

IOAN PREJMEREANU, LADISLAU TAMAŞ

Albitori optici în inhibarea fotodegradării săpunului

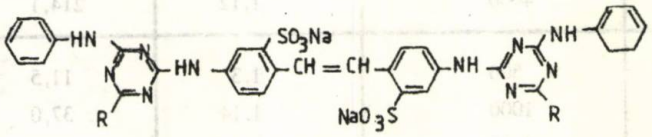
Albitorii optici(AO) se utilizează în compoziţia săpunului cu scopul de a conferi acestuia o culoare mai albă. Doparea cu albitori optici se recomandă [1] să se realizeze la concentraţii de 2×10^{-3} şi 3×10^{-2} %.

In vederea realizării acestui obiectiv şi anume de a conferi săpunului o culoare mai albă, albitorii optici acţionează conform mecanismului fizic de acţiune al acestor compuşi organici, respectiv remisia în regiunea 400 - 500 nm a spectrului pe seama radiaţiilor absorbite în domeniul UV de la 335 la 375 nm, remisie care compensează optic culoarea gălbuie a săpunului.

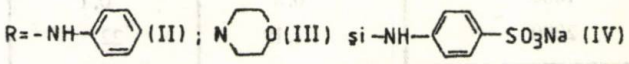
Absorbind radiaţiile UV albitorii optici se pot utiliza însă şi în vederea inhibării pe această cale a reacţiilor de degradare fotochimică a substanţei de bază dopate cu albitori optici.

Rezultate şi discuţii

In vederea determinării acţiunii de inhibare a reacţiilor de degradare fotochimică a săpunului s-au analizat probe de bază uzuală de săpun de toaletă dopate cu cantităţi variabile de albitori optici diaminostilbenilen-bis-triazinici cu formulele(I, II, III, IV).



I



Pentru evaluarea rezultatelor s-au făcut observaţii în timp privind aspectul, culoarea şi gradul de rîncezire al săpunului cu şi fără adaos de albitori optici(I) după expunere la lumină cu conţinut natural de radiaţii UV. S-a constatat o influenţă clară a albitorilor optici în acţiunea de inhibare a degradării fotochimice a săpunului, rezultatele fiind în funcţie de natura substituentului *R* şi concentraţia de dopare.

S-a determinat influenţa substituentului *R* prin analiza unei serii de probe dopate cu 5×10^{-4} % albitor optic după iradiere timp de 90 de zile cu lumină cu conţinut natural de radiaţii UV, rezultatele din figura 1 indicînd dependenţa de inhibare de structura albitorului optic utilizat.

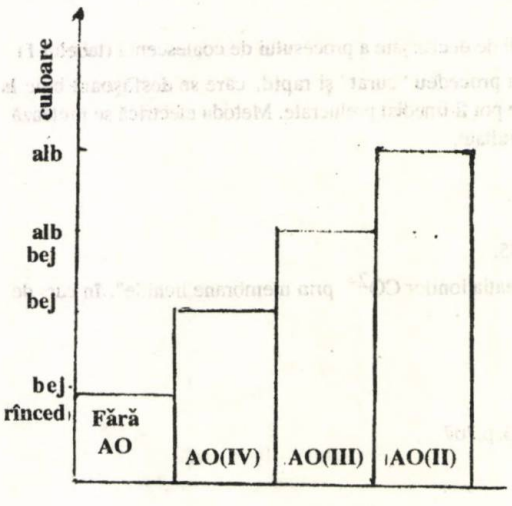


Fig.1 Influenţa structurii AO în inhibarea fotodegradării săpunului(concentraţie AO=5×10^{-4} %. timp de iradiere = 90 de zile)

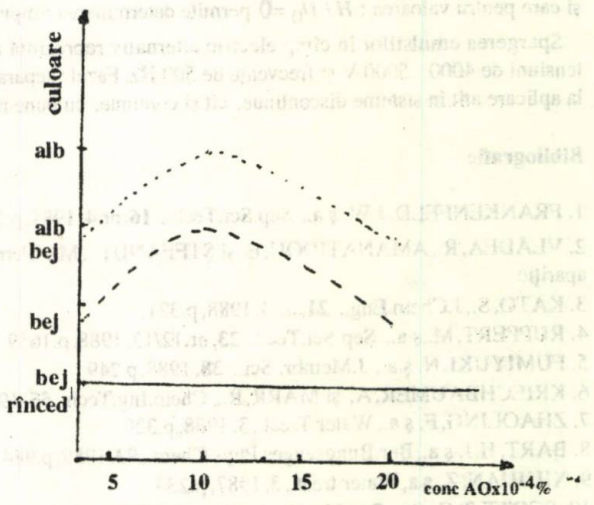


Fig.2 Influenţa concentraţiei AO în inhibarea fotodegradării săpunului : (—) fără AO;- - -AO (IV), ...AO (III)

Chim. Ioan Prejmereanu IMECO S.A. - Bucureşti, ing. Ladislau Tamaş C.C.P.A.L.V. - Timişoara

Se constată că structura (II) derivată de la anilină prezintă cel mai puternic efect de inhibare urmată de structura (III) derivată de la morfolină şi apoi structura(IV) derivată de la acidul sulfanilic.

Concentraţia optimă de dopare cu efect maxim în inhibarea fotodegradării săpunului s-a determinat în jurul valorii de 1 x 10^{-3} % conform datelor prezentate în figura 2. Se constată, de asemenea, că influenţa naturii substituentului *R* se menţine constantă indiferent de concentraţia de dopare.

Aprecierea olfactivă realizată prin notare de la 0 la 5 indică pentru proba fără albitor optic valoarea 2 , iar pentru cele dopate cu albitori optici, indiferent de natura lui *R* şi a concentraţiei, o valoare îmbunătăţită cu 0,5.

Gradul de alb al săpunului după 90 de zile de iradiere, determinat prin aprecierea vizuală utilizînd metoda scării
Ciba-Geigy, indică un efect maxim pentru structura (III) derivată de la morfolină respectiv de 25 unităţi Ciba-Geigy la o concentraţie de dopare de 1 x 10^{-3} % urmată de structura (II) cu 5 unităţi Ciba-Geigy (concentraţie 5 x 10^{-4}%) restul determinărilor indicînd grade de alb sub zero.

Efectele de inhibare a degradării fotochimice a săpunului cu albitori optici cu structurile analizate corespund cu concluziile privind fotostabilitatea albitorilor optici [2], respectiv stabilitatea structurilor perfect simetrice (de tipul II) în ceea ce priveşte fotoizomerizarea *cis-trans* şi a stabilităţii mai ridicate a izomerului *trans* în cazul structurilor asimetrice cu substituenţi alifatici faţă de cei aromatici [3,4]

Bibliografie

1. xxx Brevet Anglia , nr. 717889, 3.11.1957; brevet Germania, nr. 964315, 23.05.1957; brevet Elveţia , nr. 444171, 15.02.1968; brevet SUA , nr. 3525741, 25.08.1970 şi 3573211, 30.03.1957.
2. PREJMEREANU, I. şi CULIC, C.V. , Rev.Chim., (Bucureşti), **35**, nr.7, 1984, p.595.
3.PREJMEREANU, I., Rev.Chim.(Bucureşti), **35**, nr.5, 1984, p.407.
4.PREJMEREANU, I., CULIC, C.V. şi IVAN, F., Rev.Chim., (Bucureşti), **34** , nr.5, 1983, p.403.

Intrat în redacţie : 9 VII 1992

recenzii

ROSKILL, **Metals Databook** 1991, Ediţia a 6-a, Iulie 1991, Roskill Information Services Ltd. Londra (2 Clapham Road, Londra SW9 OJA, Anglia), 249 pagini.

Acest anuar este rezultatul prelucrării unor surse bibliografice selecţionate de către analiştii companiei de consultanţă ROSKILL, compania avînd o experienţă de peste 35 ani în domeniul mineralelor şi metalelor.
Pentru fiecare metal luat în considerare se prezintă (tabelar şi/sau grafic) : extracţia şi producţia mondială în perioada 1930 - 1990; producţia pe ţări şi companii pentru anii 1988, 1989, 1990; evoluţia preţului mediu anual între 1900 - 1990(exprimată atît în preţuri curente cît şi în "Dolar SUA constant 1987" - indicator valoric corectat funcţie de rata inflaţiei) ; fluctuaţiile de preţ pe piaţa europeană şi pe cea nord americană în perioada 1975 - 1991. Sînt prezentate, conform structurii sus menţionate, în ordine alfabetică: aluminiul (inclusiv alumina şi bauxita), antimoniul, berilul, bismutul, cadmiul, cromul, cobaltul, cuprul, aurul, minereurile de fier, plumbul, litiul, magneziul, manganul, mercurul, molibdenul, nichelul, niobiul, metalele platinice, pămînturile rare, siliciul (inclusiv ferosiliciul), argintul, tantalul, staniul, titanul, wolframul, vanadiul, zincul şi zirconiul.
In final, sînt prezentate numele şi adresele celor 534 de companii miniere citate în anuar.
Lucrarea reprezintă o sursă de date esenţiale, utilă tuturor celor implicaţi în tranzacţii cu metale : producători, comercianţi, utilizatori, cercetători şi analişti, agenţii guvernamentale, institute economice.
Lucrarea este disponibilă şi pe dischete de 3 1/2 sau 5 1/5 ţoli.

Lucian GAVRILĂ

Biotehnologie

Complexare biologică V

După o prezentare a unor clase de chelatori ai fierului, cu o răspîndire ceva mai mare sub aspectul ariei taxonomice (a producătorilor) este important să se observe că se cunosc cel puţin 4 categorii de compuşi, toţi metaboliţi ai unor fungi şi licheni, care prezintă structuri salicilice cunoscute drept ferocomplexogene (active sau potenţiale după cum este vorba de structuri salicilice nude sau kriptosalicilice). Aceste categorii sunt: depsidele, depsidonele, furanolii şi tridepsidele. Inainte de a se trece la prezentarea acestor interesante structuri este poate util să se reţină faptul că cele două grupe de taxoni sunt foarte apropiate şi între ele există o relaţie cu totul specială. O asemenea situaţie este foarte rară şi, cel puţin pentru biochimie, constituie un model unic, pe care chimiştii l-ar încadra fără ezitare într-un sistem de determinare, de care ei sunt foarte ataşaţi: sistemul probă-martor.

Este cu adevărat o întîmplare norocoasă din punctul de vedere al exigenţelor noastre sistematice şi analitice, de lucru. Din punct de vedere al sistematicii vegetale situaţia este aceasta: Pe de o parte există fungii, adică ciupercile microscopice. Dintre acestea cea mai importantă parte o reprezintă mucegaiurile. Acestea spre deosebire de celelalte ciuperci microscopice, drojdiile, se caracterizează printr-o vitalitate superioară, materializată în competenţe metabolice mai ample ca urmare a existenţei unui aparat enzimatic mai dezvoltat. Acest aparat enzimatic se caracterizează prin unele trăsături speciale, cum ar fi o mare diversitate de specificităţi de reacţie şi o posibilitate de coordonare superioară a acestor specificităţi, plus existenţa sistemelor polienzimatice extracelulare. Aşa cum se poate lesne observa, este vorba de un potenţial informaţional superior al mucegaiurilor în raport cu drojdiile (sau levurile, cum li se mai spune). Acest fapt nu a putut rămîne fără consecinţe în planul raporturilor bioinformaţionale, care se stabilesc sau se pot stabili cu alte grupe de vieţuitoare. Aşa că mucegaiurile, care au un profil metabolic bine individualizat (şi din care ulterior s-au dezvoltat ciupercile superioare), fiind prin urmare o cale evolutivă certă şi valoroasă), au stabilit relaţii cu un alt partener vegetal aflat în aceeaşi etapă de dezvoltare (microscopică), dar care mergea pe un drum de mare viitor pentru rengul vegetal (fotosinteza). Este vorba despre algele microscopice. Cu alte cuvinte ne referim la acea simbioză cunoscută sub numele de licheni. Această unitate sistematică poate fi deci considerată ca fiind derivată din fungi. Să se mai reţină faptul că această simbioză a condus la un tip de taxon mixt cu evoluţie proprie. Această soluţie s-a dovedit foarte utilă pentru etapa în care a fost adoptată, a asigurat supravieţuirea, dar sistemul simbiotic deşi a avut (şi are) o evoluţie proprie, aceasta nu a constituit baza de plecare a unei noi linii evolutive. Cu alte cuvinte apreciem că evoluţia sistemului nu a înregistrat o viteză semnificativă, noi puţând în acest moment să considerăm în mod simplificator, că ne găsim tot cam în aceleaşi condiţiuni ca în momentul stabilirii acestei simbioze.

Cu alte cuvinte comparaţia fungi-licheni s-ar face între F şi (F+A), în care sistem F=fungi, A=alge, iar (F+A)=licheni. Făcînd abstracţie de relaţiile de integralitate, care se dezvoltă în cadrul termenului L=(F+A), se va putea raţiona comparativ între fungi şi licheni (luaţi ca derivaţi ai fungilor) din punctul de vedere al unor direcţii metabolice.Considerarea contribuţiei metabolismului algal ar fi desigur foarte utilă, însă reclamă precizări, care pentru moment ne sunt inaccesibile. In plus fungii, ataşaţi mai ferm metabolismului mineral şi caracterizaţi prin saprofitism (catabolism), reprezintă un exerciţiu de sinteză ceva mai accesibil (deşi nici imaginaţia lor nu este foarte uşor de stăpînit). Considerînd prin urmare situaţia taxonomică în termenii de mai sus, urmează să se facă o tentativă de paralelism metabolic în tratarea compuşilor salicilici din fungi şi licheni.

Din motive de facilitate grafică, precum şi din consideraţiuni legate de singularitatea originii, primii compuşi discutaţi aici vor fi alchil-furanolii salicilici. Spunînd că se consideră singularitatea originii, se are în vedere faptul că aceşti compuşi (spre deosebire de depside, depsidone şi tridepside) se găsesc în licheni, nu în fungi. Este prin urmare logic să se considere şi ideea că aceşti compuşi ar fi caracteristici lichenilor şi mai puţin fungilor (care nu îi sintetizează). Pentru exemplificare în figura 1 sunt prezentaţi 4 asemenea furanoli.

Aceştia sunt: acidul panaric(I), care se găseşte în lichenul *Brocynea membranacea*; acidul didimic(II), care se găseşte în lichenii speciei *Cladonia*; acidul porfirilic(III), care se găseşte în lichenii speciei *Cladonia*. Din examinarea formulelor se desprind anumite constatări asupra unor principii şi realităţi structurale:

A. Compuşii (I) şi (II) sunt compuşi salicilici propriu-zişi, în timp ce compuşii (III) şi (IV) sunt compuşi kriptosalicilici prin esterificarea grupei-COOH salicilice cu grupa - OH de la gruparea hidroxi-metil (-CH_2-OH) din poziţia orto:

B. Compuşii (I) şi (II) au încă o zonă de tip salicilic însă de fapt kriptosalicilică prin esterificarea de tip furanic (zona este marcată prin contur punctat). Spre deosebire de prima structură kriptosalicilică (esterificantă, la compuşii (III) şi (IV) aceasta este foarte stabilă:

C. In toate situaţiile compuşii sunt rezultatul închiderii unui ciclu furanic între două unităţi salicilice ale unei structuri bifenilice:

D. In toate situaţiile legătura C-C a sistemului bifenilic este în poziţia *p* faţă de gruparea OH salicilică liberă şi în poziţia *o* faţă de gruparea OH a celei de a doua unităţi salicilice, care este esterificată ciclizînd (conducînd la stabilirea structurii furanice);

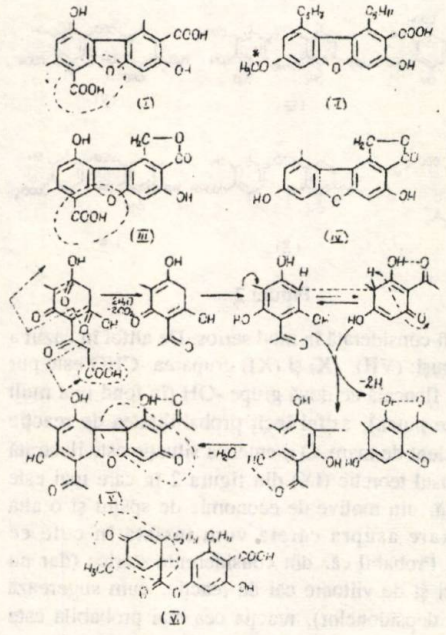


Figura 1

E.In partea salicilică(partea dreaptă a formulelor) gruparea alchil sau hidroxialchil este în poziţia *o* faţă de gruparea -COOH (sau COOH-R) salicilică şi totodată în poziţia *o* faţă de atomul ciclic prin care se realizează legătura C-C bifenilică. Din cei trei compuşi numai compusul (II) are substituenţi alchilici mai mari decât C_1 (respectiv C_3 şi C_5)

F. In partea kriptosalicilică (prin ciclizare furanică), (partea stîngă a formulelor), gruparea alchil (şi numai alchil, spre deosebire de partea salicilică) se găseşte în raport cu legătura C-C bifenilică în poziţia p pentru compuşii (I) şi (II) şi *o* pentru compuşii (II) şi (IV). Faţă de grupa - COOH (atunci cînd ea există, gruparea alchil (metilică) este numai în poziţia *o*;

G. Oxidrilii salicilici (liberi) ai structurii salicilice ocupă poziţiile *p* iar cei ai structurii kriptosalicilice (angajaţi în structura furanică eterică) ocupă poziţiile o în raport cu legătura C-C bifenilică (săgeţile amficefale din figura1). In raport cu atomii de C ai legăturii bifenilice în compuşii (I) şi (II) există grupe OH (libere) în poziţia *o*, în timp ce compuşii (II) şi (IV) există grupe OH, în poziţia *p* (la compusul (II) existînd o grupare - CH_3 interdictivă ca şi cum s-ar preveni riscul formării unei p-p' difeno-chinone). La compusul (II) apare un metil interdictiv (marcat în figura 1 cu asterix).

In raport cu cele observate mai sus apreciem că formarea acestui tip de compuşi se face prin două procese succesive: o dehidrogenare, cu formare de compus bifenilic (reacţie foarte comună a fenolilor) şi apoi o eterificare cu închiderea ciclului furanic. Deosebit de importante par în aceste sinteze două aspecte: condiţiunile dehidrogenante ale proceselor şi rolul jucat de poziţiile chinogene (*o* şi *p*) ale celor două nuclee fenolice angajate în realizarea acestor structuri.

De altfel pentru a ilustra rolul structurilor chinonice (şi încă foarte particulare) în metabolismul lichenilor, în figura 1 este redat acidul usnic(V) prezentat în numeroşi licheni. După cum se observă el este format din două zone: una fenolică (stînga) şi una chinonică (dreapta). Ambele provin dintr-un monomer comun dimerizat prin aceleăşi procese ca mai sus. In acest caz drumul spre p-p' difenochinonă a fost blocat printr-un alt tip de CH_3 interdictiv, plasat tocmai la legătura bifenilică. Nu mai puţin interesant este faptul că în ambele nuclee grupele acetil -CO-CH_3 şi -OH aflate în poziţiile *o* determină un cert potenţial complexogen. Există o diferenţă (şi credem că nu lipsită de importanţă). Intre carbonii purtători ai celor două grupe (-OH şi -CO-CH_3) există în cazul zonei chinonice (nucleul din dreapta) o legătură dublă obligatorie, în timp ce în cazul zonei fenolice (nucleul din stînga) legătura dublă nu este atît de obligatorie. In fine, revenind la aceşti furanoli, şi anticipînd puţin, vom conchide că ei reprezintă, în raport cu celelalte trei grupe de compuşi salicilici, structurile cele mai compacte.Intre cele două unităţi salicilice, structura furanică este cea mai mică unitate ciclică. Dacă se va compara cu depsidonele (structuri heptaciclice) concluzia va părea desigur corectă.

Deşi interesante (credem noi), din lipsă de spaţiu, renunţăm la consideraţiunile referitoare la biosinteza mai detaliată a acestor compuşi, dar vom reţine cazul acidului usnic pentru care apare ca evidentă o dehidrogenare mai particulară (un atom de H de la un atom de C aromatic şi un atom de H de la un atom de C "chinonic", adică un atom de H provenind de la un OH, cum arată săgeata amficefală în formă de S din figură, adică aşa cum se mai cunosc nişte situaţii la flavone şi taninuri). Incheind paranteza furanolilor, grupa cea mai îndreptăţită la întreaga noastră atenţie, ca punct de plecare în planul sintezei în biosisteme, o constituie depsidele. Acestea sunt o clasă de compuşi foarte abundenţi în licheni şi mai puţin în mucegaiuri, adică de fapt în special în cele ale genului *Aspergillus*, dar aşa cum se va putea observa din sumara prezentare a unor categorii de depside, există unele principii structurale ale depsidelor (şi chiar şi ale depsidonelor) care amintesc şi genul *Penicillium* (cu toate că pînă în prezent acesta nu a fost dovedit ca producător al unor asemenea compuşi). Din punct de vedere structural depsidele sunt, practic fără excepţie, esteri ai acidului hidroxisalicilic (acid 2-4, dihidroxibenzoic cu diferiţi acizi dihidroxibenzoici (hidroxisalicilici). Cu alte cuvinte este vorba de diverşi compuşi disalicilici în care există o structură salicilică nudă şi o structură kriptosalicilică.Din punct de vedere structural se disting trei tipuri de structuri depsidice, în funcţie de substituenţii celor două nuclee salicilice. Un prim grup (prezentat în figura 2) este format din depsidele derivate de la p-xileni, în care cele două grupe CH_3, se menţin ca atare, sau se oxidează pînă la gruparea -CHO. Această situaţie se găseşte fără excepţie la structura acilantă (între cele două unităţi în reprezentările grafice am marcat prin săgeţi legăturile rezultate prin procese

acilante)a compusului salicilsalicilic (adică depside). Această grupă este numită grupa depsidelor salicilaldehidice. O a doua grupă este formată din depside p-xilenice la care cele două grupe CH_3 se mențin ca atare sau (mai rar) se oxidează la COOH sau (mult mai rar) se reduc la una singură. Acest grup se găsește reprezentat în figura 3. In fine un al trilea grup (prezentat în figura 4) este format din derivați salicilsalicilici ai toluenului și omologilor săi, dar în sensul unei omologii Lynen. Așa cum se va putea observa, această clasă de compuși este de o mare bogăție și dezvoltă linii structurale deosebit de interesante. Revenind prin urmare la clasa depsidelor salicilaldehidice se poate observa cu ușurință că acestea au o structură relativ diversificată.

Compușii în cauză sunt: acidul barbatolic (VII) produs de lichenii *Usnea barbata* și *Alectoria implexa*; acidul thamnolic (VIII), produs de lichenii Tha *Thamnolia vermiculairs*, *Pertusaria sp.*, *Cladonia sp.* și *Usnea sp.*; acidul beomicesic (IX), produs de lichenii *Baeomyces roseus* și *Thamnolea subvermicularis*; atranorina(X), produsă de lichenii speciilor *Leconora*, *Parmelia*, *Anzia* și multe altele; și cloratranorina (XI), produsă de lichenii *Evernia prunastri*, *Pseudoevernia furfuracea* și *Lecanora sp.*

Așa cum se poate observa cu multă ușurință din figură, primii trei compuși (care de altfel sunt în ambele componente-acilantă și acilată - derivați xilenici) reprezintă cele trei posibilități de condensare acilantă: în compusul (VII) unitatea acilantă se plasează în poziția *o* față de gruparea COOH salicilică a unității acilante, în compusul (VIII) unitatea acilantă se plasează în poziția *m* față de gruparea COOH salicilică, în timp ce în compusul (IX) unitatea acilantă adoptă poziția *p* față de gruparea COOH salicilică. Exceptînd primul compus, se constată pentru fiecare derivat salicilsalicilic prezența unei metilări pe care o considerăm interdictivă. In compușii (VIII) și (IX) metilarea interzice acilarea unității acilante, în timp ce în cazul compușilor (X) și (XI) metilarea anulează caracterul acilant al grupei COOH salicilice. Prin aceasta însă este anulat și caracterul salicilic propriu-zis, unitatea acilantă devenind și ea kriptosalicilică și mută din punct de vedere al capacității complexogene directe. Această grupă însă devine interesantă sub raportul potențialului complexogen din punctul de vedere al prezenței structurilor salicilaldehidice. Chiar dacă nu vom merge așa departe, încît să punem problema complexării prin izomerizare o-chinonizantă (deși poate că și această problemă ar trebui considerată măcar sub aspectul potențialului informațional) nu putem să nu atragem atenția asupra posibilității formării unor complecși metalici cu participarea grupei OH fenolice (prin substituirea atomului de H) și a grupei CO aldehidice (prin coordinarea electronilor neparticipanți ai atomului de O la metalul substituent al grupei OH fenolice). S-ar închide astfel un ciclu de 5 care ar fi suficient de stabil. Oricum cele două funcțiuni vecine (-OH și -CHO) formează o unitate structurală cu o individualitate suficient de pronunțată pentru ca o asemenea situație să

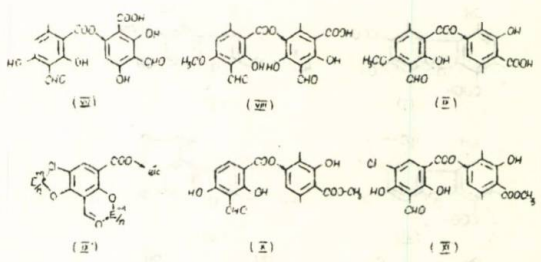


Figura 2

merite a fi considerată în mod serios. De altfel în cazul a trei compuși: (VII), (X) și (XI) gruparea -CHO este pur și simplu flancată de două grupe -OH (în fond mai mult nici nu se putea), astfel încît probabilitatea de reacție este suficient de mare. O asemenea situație este ilustrată în compusul teoretic (IX) din figura 2 în care mai este prezentată, din motive de economie de spațiu și o altă complexare asupra căreia vom insista în cele ce urmează. Probabil că, din considerente sterice (dar nu numai, ci și de viitoare căi de reacție, cum sugerează existența depsidonelor), reacția cea mai probabilă este între gruparea _CHO și gruparea -OH aflată în poziția *p* față de gruparea -COO- acilantă. In fine o situație deosebită o prezintă compusul (XI), care face posibilă o complexare specială, însă destul de probabilă. Aceasta este legată de prezența unui atom de Cl în poziția *o* față de gruparea -OH fenolică.

Un metal tranzițional, care ar substitui atomul de H al acelei grupări fenolice, ar fi în situația sterică foarte avantajoasă de a contracta o legătură coordinativă cu abundenți electroni neparticipanți ai atomului de Cl.

Procesul este ilustrat de formula (VIII') din figura 2 în care este redată partea acilantă a Cl-atranorinei sub forma generală a celor două complexări. .Asupra prezenței atomului de Cl în acestă moleculă credem că nu greșim, cînd afirmăm, că ea se datorește unui proces de halogenare (fie a unității acilante fie a compusului salicilisalicilic după reacția de esterificare). In sprijinul acestei afirmații vine faptul că cei doi compuși (cel clorurat și cel neclorurat) se găsesc în numeroși licheni din genul *Lecanora*. Cît de important este un asemenea proces de clorurare biochimică este, credem inutil de subliniat. Chiar și numai perspectiva studierii posibilităților declorurării și face pentru biotehnologie capital pentru o epocă devastată de compuși organocloruraţi. Depășind problema posibilei importanțe practice (biotehnologice) a fenomenului, este de reținut faptul că pentru Cl-atranorină există un număr apreciabil de complexări posibile cu cele două grupări complexogene vecine și care au fiecare specificacitatea sa analitică. Insăși problema complexării polimerizante constituie, în sine, în acest caz o chestiune, care nu putea scăpa cîmpului informațional al biosistemului. In fine, o chestiune ceva mai generală este aceea a compușilor în care nu se produce metilarea antiacilantă, respectiv compușii (VII), (X) și (XI). Este foarte posibil ca acest lucru să fie rezultatul prezenței grupei-CHO din poziția *o*. Oricît

de puţin s-ar admite posibiltatea izomerizării o-chinonizante, aceasta nu poate fi exclusă în totalitate. Un anumit procent de participare al acestei structuri la cea reală este desigur inhibitiv pentru reactivitatea grupei -OH fenolice. Metilarea acestei grupe ar putea să apară ca o redundanţă. Deosebit de ceilalţi reprezentanţi ai grupului se prezintă compusul (VIII), care prezintă două grupe -OH în poziţia o faţă de grupa -COO- acilantă şi faţă de locul în care grupa -COO- acilantă se fixează pe inelul acilant. Aceasta constituie o facilitate sterică pentru eliminarea unui mol de H_2O şi formarea unei depsidone. Faptul că numai unul dintre compuşii prezentaţi prezintă această structură nu legitimează concluzia că numai acest compus poate deveni cu uşurinţă o depsidonă. In acest sens se va putea observa că ceilalţi compuşi prezintă fără excepţie singura lor poziţie nesubstituită la nucleul acilat, tocmai acolo unde compusul (VIII) avea gruparea -OH fenolică. Un proces dehidrogenant între grupa OH fenolică şi inelul acilat (în poziţia nesubstituită) ar conduce cu multă uşurinţă tot la o depsidonă. Pentru această posibilitate pledează caracterul reducător al acestor compuşi, precum şi un proces dehidrogenant de acest tip deja menţionat în numărul trecut (hinoki flavona şi acizii dehidrodigalic şi valomeric) [1].

La aceşti compuşi considerăm că grupele $-CH_2-OH$, -CHO şi - COOH (acestea din urmă altele decît cele considerate de biosistem ca salicilice şi deci angajate în condensări polimerizante) provin din oxidarea grupelor $-CH_3$ şi atragem atenţia asupra mecanismelor şi echipamentelor enzimatice oxidative respective.

Poate că o studiere paralelă cu reacţiile Kolbe-Schmidt, Reimer-Thieman şi Baeyer ar avea un anumit sens pentru înţelegerea sintezei biogene a precursorilor şi chiar a acestor compuşi fenolici. Problema radicalilor C_1 în diferite situaţii nu este nouă pentru biosisteme. Important în cazul de faţă ar fi faptul de a o pune în paralel cu problema similară a fenolilor, căci anumite paralelisme sau diferenţe conceptuale fiind inerente, observarea lor va conduce la identificarea felului în care modelele structurale ale biosistemelor se articulează cu logica structurii şi reactivităţii chimice pure.

Un al doilea grup de compuşi salicilsalicilici, adică depside, este acela al depsidelor xilenice caracterizate prin prezenţa cel puţin a unei unităţi salicilice de tip xilenic. Intr-unul singur din cele 5 cazuri prezentate este prezentă o unitate salicilică toluenică(XVI) (şi atunci unitatea acilată), iar în două cazuri: (XIII) şi (XV) în unitatea acilantă grupa-CHO, este oxidată la -COOH compuşii devenind posesori a două structuri salicilice nude, evident, apare o nouă zonă, care este şi complexogenă, dar şi potenţial capabilă de a doua legare acilantă (în felul, de exemplu, al formării unei tridepside). In legătură cu perechea de compuşi (XIII)-(XV) ar mai fi de făcut observaţia că primul provine dintr-un proces de esterificare, aşa cum indică săgeata, care marchează valenţa pornind de la carboxilul primei unităţi salicilice, în timp ce al doilea compus ar putea proveni şi dintr-un proces de acilare clasică, dar şi dintr-unul mai particular. Un asemenea proces ar presupune că cea de a doua unitate salicilică din compusul (XIII) s-ar roti în jurul axului punctat din figură (aşa cum indică săgeata curbă) cu un unghi de 180° ajungînd cu poziţia nesubstituită în vecinătatea carboxilului acilant. Procesul acilării ar decurge în acest moment în mod dehidrogenant cu eliminarea atomilor de H ai grupei -COOH şi ai nucleului benzenic, rezultînd compusul (XV) care, din punctul de vedere al acestei ultime posibilităţi biosintetice, s-ar încadra în categoria acizilor dehidrogalic şi valoneric. Compuşii prezentaţi sunt: (XII)-acidul barbatinic, produs de lichenii speciilor de *Usnea* şi *Cladonia*; (XIII) -acidul squamatic, produs de lichenii *Cladonia squamosa, glauca, destricta, crispata, boryi* etc. şi *Sphaerophorus globosus* şi *Thamnolia vermiculairs*;(XIV) - acidul difractaic, produs de lichenii *Usnea longissima* şi *difracta* şi *Alectoria ochroleuca*; (XV)-acidul hipotamnolic, produs de lichenul *Cladonia unicialis* şi (XVI)-acidul obtusalic, produs de lichenii *Ramalina pollinaria, obtusata, dilacerata* şi *calicaris*. Aşa cum se poate observa cu multă uşurinţă, compusul de bază al acestei clase şi care nu lipseşte din nici unul din compuşii prezentaţi, în două situaţii fiind vorba chiar de dimeri ai lui: (XII) şi (XIV).

Avînd în vedere acest fapt, precum şi altele direct legate de structura celei de a treia clase a depsidelor lichenice, în figura 3 este prezentată o posibilă cale a sintezei acestui monomer (desigur o sinteză derivată din spira Lynen). Ea ar decurge prin condensarea bimoleculară ciclizantă (şi apoi izomerizare) a unui fragment de acetilacetat şi a unuia de propionilacetat, după o schemă de reacţie antiparalelă, evidenţiată în figura 3 prin cele două săgeţi paralele aflate în vecinătatea viitorilor radicali metilici ai structurii p-xilenice finale. Aceste săgeţi indică totodată şi sensul sintezei Lynen al celor 2 intermediari. De altfel, prin săgeata punctată amficefală a fost subliniată o asemenea biogeneză a celor doi acizi. In acest fel ar rezulta acidul metil-orselic (XVII), oxidarea la -COOH a grupării $-CH_3$ flancată de cele două grupe -OH ar furniza termenul acilant al compuşilor (XIII) şi (XV). Chestiunea fiind însă dacă această oxidare este anterioară sau ulterioară acilării termenului acilat. Probabil că oxidarea precede acilarea. Dar în orice caz statutul acestor procese oxidative ($al-CH_3$ la -COOH sau -CHO) este desigur unul deosebit de special, nu numai sub raportul mecanismului desfăşurării sau al reactivităţii intermediarilor, dar în primul rînd (pentru subiectul în discuţie) pentru amplificarea potenţialului complexogen al derivaţilor rezultaţi. Intr-un mod mai general se poate admite chiar că este vorba totodată şi de o amplificare a potenţialului informaţional. Subliniem în mod special apariţia unei diferenţe de origine între structurile salicilice iniţiale (pe care le socotim rezultate ale unor sinteze de tip Lynen) şi cele neoformate prin aceste procese oxidative, care comportă restructurări foarte ample ale configuraţiei electronice a legăturilor în compuşii astfel formaţi, căci între efectul inductiv

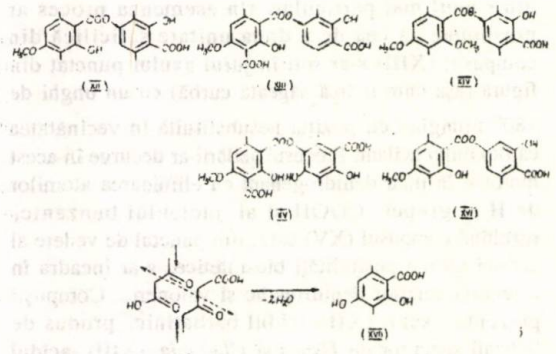


Figura 3

espingător de electroni al radicalului -CH_3 şi efectele electronice ale grupelor -CH_2-OH, -CHO şi -COOH credem că este o diferenţă suficient de mare pentru a obliga la reflexie asupra sensului acestor transformări. n orice caz refuzăm să considerăm întâmplătoare asemenea procese. Chiar şi vecinătatea imediată a două configuraţii salicilice este suficient de curioasă în sine, ără a mai considera şi faptul că fiecare din structuri este criptosalicilică (una prin metoxilare, iar cealaltă prin acilare), dar funcţiunile neblocate formează, prin vecinătatea lor, o structură salicilică propriu-zisă nudă). Repetarea situaţiei în cazul a doi compuşi (XIII) şi (XV), nu pare să fie rezultatul unei pure întîmplări cu atît mai mult cu cît în termenul II, acilat, diferenţele sunt notabile). Desigur, consideraţiunile structurale asupra acestor prime tipuri de compuşi depsidici ar putea fi amplificate dar pentru un moment vom trece la descrierea foarte sumară a celui de al treilea tip care, este prezentat în figura 4.

După cum se observă numărul acestor compuşi este mult mai mare, iar varietatea lor se realizează în sensul respectării mult mai stricte a unui tip structural de la care multiplicarea se realizează prin omologie.

Înainte de a face comentariile, care se impun, să facem o trecere în revistă a acestor compuşi, subliniind că este vorba de metaboliţi lichenici: Compuşii sunt: acidul lecanoric (XVIII), produs de lichenii *Lecanora, Parmelia* şi *Roccella acidul evernic (XIX), produs de lichenii Evernia prunastri (vulgaris), Ramalina calicaris* şi *Usnea trichodea* ; acidul sferoforic (XX), produs de lichenii *Spherophorus fragilis coraloides* şi *melanocarpus*; acidul divaricatic (XXI), produs de lichenii *Evernia divaricata, thamnoides, illyrica* şi *mesomorpha, Anzia japonica* şi *Haematomma ventosum*; acidul sekikaic (XXII), produs de lichenul *Ramalina dilacerate, geniculata, farinacea, tayloriana* şi *calicaris*; acidul ramalinolic (XXIII), produs de lichenul *Ramalina farinacea* (var. *nervulosa*); acidul boninic (XXIV), produs de lichenul *Ramalina boninensis*; acidul imbricaric (XXV), produs de lichenul *Parmelia locarnensis* şi *perlata*; acidul anziaic (XXVI), produs de lichenul *Anzia gracilis*; acidul glomeliferic (XXVII), produs de lichenul *Parmelia glomellifera*; acidul perlatonic (XXVIII), produs de lichenii *Parmelia perlata* şi *Cladonia impexa, silvatica* etc.; acidul homosekikaic (XXIX), produs de lichenii *Cenomyce fimbriata* şi *Cladonia pityrea* şi *subpityrea*; acidul confluentic (XXX), produs de lichenul *Lecidea confluens*; acidul olivetoric (XXXI), produs de lichenii *Parmelia olivetorun, Evernia furfuracea* şi *Alectoria divergens* ; şi acidul microfilinic (XXXII), produs de lichenul *Cetraria collata*. Prezentarea elementelor structurale seminificative ale acestor compuşi este făcută în tabelul 1, la care se vor face referiri în cursul prezentării lor.

În prima coloană este înscris numărul corespunzător formulei din figura 4. In prima coloană sunt prezentate prin semnele + şi -, prezenţa sau absenţa unor grupe -CH_3, care eterifică gruparea - OH fenolică aflată în poziţia *p* în raport cu gruparea -COO-esterică) din primul nucleu . Majoritatea compuşilor prezintă o asemenea metilare, pe care o considerăm interdictivă deoarece face imposibil un nou proces de esterificare la acest nivel. In acest fel rămîne posibilă elongaţia numai la gruparea -COOH din nucleul II. Deci prin acest -CH_3 interdictiv se defineşte sensul eventualei policondensări ulterioare. Numai compuşii (XVIII), (XXVI), (XXXI) nu prezintă această metilare, iar compusul (XXX) deşi o prezintă, aceasta se referă la un -OH fenolic aflat în poziţia *m*. Singularitatea acestei situaţii (*m* faţă de *p*) asociată şi cu unicitatea producătorului (numai genul *Lecidea*) face posibilă concluzia că ar fi vorba de o caracteristică metabolică specifică. De altfel compusul mai este particular şi prin existenţa unui al doilea -CH_3 interdictiv aplicat grupării -OH salicilice a nucleului II. Scapă nemetilat numai -OH de la prima grupare salicilică (din nucleul I) şi care eventual ar mai putea reacţiona prin dehidrogenare cu formarea unei noi legături eterice cu atomul de H din al II lea nucleu fenilic. In cea de a doua coloană este prezentată poziţia reciprocă a celor două grupe carboxilice (esterică şi liberă) pe cel de al doilea nucleu. Se constată că situaţia cea mai frecventă este poziţia *p*(11 din 15), dar există şi situaţia în care cele două grupe carboxil se află în poziţia m. In această ultimă situaţie sunt genurile *Ramalina* şi *Cenomyce* ceea ce, în fond, va putea fi considerat ca un element al lor de taxonomie biochimică. Interesant este însă faptul că structurile generale, p, iar altele structurile speciale, m. Acest fapt ar putea fi reflectarea biochimică a poziţiei taxonomice a genului *Cladonia*, care ar părea punctul de formare a genurilor *Ramalina* şi *Cenomyce* (sau invers, formarea din *Cladonia* - veriga de trecere - a celorlalte genuri care ar avea ca strămoşi cele două genuri "m"). Aceste speculaţii vor trebui coroborate în mod obligatoriu cu punctul de vedere al taxonomiştilor, care vor putea, eventual, confirma plauzibilitatea celor presupuse de noi pe baza structurilor chimice. In fine, revenind la structurile chimice, se observă că în cazul structurilor "m" se poate dezvolta un potenţial complexogen superior, derivat din succesiunea în poziţii o a grupărilor -COOH, -OH şi -OOC-, rezultînd o "coroană

chelatică" formată din două asemenea cicluri (sugerate de liniile punctate de mai sus).Desigur intresantă relaţia dintre evoluţia biosistemului şi potenţialul complexogen. Opinăm pentru asocierea potenţialului complexogen superior (şi deci şi informaţional) cu produsele mai recente ale evoluţiei. De o importanţă la fel de mare pentru stabilirea tipului structural ni se pare şi poziţia radicalilor alchil în raport cu gruparea carboxil esterică (situaţie prezentată în coloana 3). Şi în acest caz există două situaţii strict paralele discutate în coloana 2. Gruparea alchil din nucleul I este în toate situaţiile în poziţia o faţă de gruparea -COO- salicilică, acilantă. Diferenţa survine în privinţa grupării alchil din nucleul II, aceasta fiind la majoritatea compuşilor(11 din 15), aceeaşi ca în cazul precedent în poziţia m a celui de al doilea nucleu în raport cu locul acilării. Excepţie fac aceleaşi cazuri la care ne-am mai referit. Pentru ele gruparea alchil din nucleul al doilea se găseşte în poziţia *p*. Taxonomic, înclinăm spre aceleaşi concluzii. Pentru structura *p* hidroxialchilfenilică esterificată, reprezentată de aceşti compuşi în nucleul II, refuzăm ideea că ea ar putea fi un prim pas pe calea formării structurii p-chinometanice alchilate. Acest lucru contravine drastic existenţei unor grupe CO în poziţie α a unora dintre aceste catene. Asupra calităţii radicalilor substituenţi ai celor două nuclee (notaţi cu R şi R' (se observă în coloana a 4-a a tabelului (în care radicalii sunt reprezentaţi prin cifre corespund numărului de atomi de carbon ai catenei, iar cei cu grupe α-CO prin cifrele respective subliniate) mai multe situaţii: a) atunci cînd cei doi radicali sunt de lungimi egale: (XVIII şi (XIX): R=R'= $-CH_3$, (XXI)) şi (XXII): R=R'=C_3H_7, (XXVI), (XXVII), (XXVIII) şi (XIX): R=R'=C_5H_{11} (la compusul (XXVII) R=$-CH_2-CO-C_3H_5$) şi (XXXII): R=R'=$-CH_2-CO-C_5H_{11}$; b) lungimea radicalului din nucleul acilant(R) mai mare decît cea a radicalului din nucleul acilat, cum este cazul compuşilor (XXV): R=$-CH_2-CO-C_5H_{11}$>R'=C_3H_7, (XXX): R=$-CH_2-CO-C_3H_7$ > R'=C_3H_7 şi (XXXI): R=$-CH_2-CO-C_5H_{11}$> R'=$-C_5H_{11}$; c) lungimea radicalului din nucleul acilant mai mică decît lungimea radicalului din nucleul acilat, cum este cazul compuşilor (XX): R=$-CH_3$<R'=$-C_7H_{15}$ şi (XXIII) şi (XXIV): R=$-C_3H_7$< R'=$-C_5H_{11}$.

In toate aceste situaţii diferenţele de lungime a catenelor

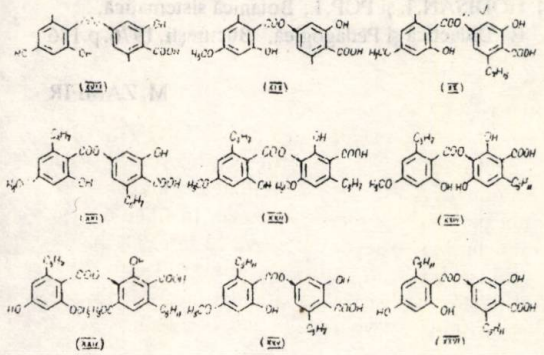


Figura 4.1

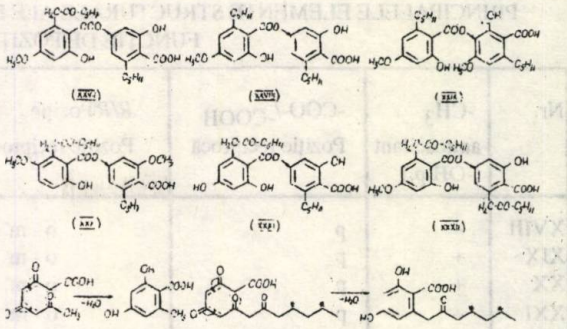


Figura 4.2

sunt egale cu 2 sau multiplu de 2. In fine în coloana a 5-a sunt prezentate cazurile de grupe -OH(libere sau blocate prin metilare interdictivă) plasate în poziţia furanolică (adică grupe -OH din nucleul acilat, care prin eterificarea cu o a doua aflată în nucleul acilant, ar conduce la o structură difenil eterică, adică în cazul de faţă la o structură depsidonică). Atunci cînd grupele sunt metilate litera 0 (oxigen) este subliniată (0), atunci cînd nu sunt metilate litera este scrisă ca atare (O), iar cînd sunt metilate ambele grupe litera este subliniată de două ori (0). După cum se poate observa din tabelul 1 asemenea -OH furanolic este foarte caracteristic pentru genul *Ramalina*, unde se pot întîlni toate cele 3 situaţii (nemetilat, monometilat şi dimetilat). Se pare că interdicţia este îndreptată contra structurii depsidonice. Situaţia se mai întîlneşte şi la genul *Cladonia*. Acesta, ca şi *Ramalina* are acelaşi amplasament al grupelor -COO-/-COOH (adică m) şi acelaşi amplasament al radicalilor faţă de grupa -COO- (adică *o-p* '. Făcînd o anumită retrospectivă a structurii celor două tipuri de compuşi fenolici ai acestui grup depsidic (ne referim la componenta acilată-deci kriptosalicilică şi la cea acilată-deci salicilică nudă) se impun o serie de reguli structurale despre a căror consecinţe şi semnificaţii vom vorbi după enumerarea lor. Prin urmare aceste observaţii sunt de două tipuri: referitoare la moleculă în ansamblul său şi referitoare la părţile sale componente. Cu referire la întreaga moleculă se impun următoarele concluzii: a.Compuşii sunt esteri ai unor derivaţi HO benzoici: unul are rol acilat (nucleul I), iar altul are rol de fenol şi este deci acilant(nucleul II); b. Acilarea nucleului II se face de regulă la gruparea -OH din poziţia p faţă de gruparea -COOH proprie; c. Radicalii alchil R(nucleul I) şi R'(nucleul II) se plasează faţă de legătura esterică COO- în poziţiile *o*(*R*) şi *m*'(*R'*) ;
d. Gruparea -OH din poziţia p a nucleului I (acilant) este blocată de o grupare $-CH_3$ interdictivă (aceasta interzice acilarea în această poziţie obligînd ca procesul acilant să decurgă doar prin componenta -COOH din nucleul II). In afara celor de mai sus pentru cazul acilărilor "anormale", adică nu în poziţia *p*, ci în poziţia m în raport cu gruparea -COOH a nucleului II, credem că aceasta se face printr-un proces reducător de eliminare a atomului de H al grupei -COOH (din nucleul I) şi a atomului de H al nucleului II. In privinţa

Tabelul 1

PRINCIPALELE ELEMENTE STRUCTURALE ALE DEPSIDELOR LICHENICE DE GRUPA A TREIA IN FUNCŢIE DE POZIŢIA TAXONOMICĂ

Nr.	$-CH_3$ antioscilant (-OH p.)	-COO-/-COOH Poziţie reciprocă	*R*/*R*'Poziţie Poziţie reciprocă	*R*, *R*'Nr.atomi Nr. atomi de C	OH furanolic furanolic	Genul
XVIII	-	p	o - m'	1, 1		Lcn.Parm.Rocc.
XIX	+	p	o - m'	1, 1		Ev.Ram.Usn.
XX	+	p	o - m'	1, 7; ↑(6)		Sph.
XXI	+	p	o - m'	3, 3		Ev.Anz.Haem.
XXII	+	m	o - p'	3, 3	0	Ram.
XXIII	+	m	o - p'	3, 5↓(2)	0	Ram.
XXIV	+	m	o - p'	3, 5↑(2)	0	Ram.
XXV	+	p	o - m'	5, 3↑(2)	=	Parm.
XXVI	-	p	o - m'	5, 5		Anz.
XXVII	+	p	o - m'	5, 5		Parm.
XXVIII	+	p	o - m'	5, 5		Parm. Clad.
XXIX	+	m	o - m'	5, 5	0	Cen. Clad.
XXX	$+_m$	p	o - m'	7, 3; ↑(4)		Lcd.
XXXI	-	p	o - m'	7, 5; ↑(2)		Ev. Parm.Alct.
XXXII	+	p	o - m'	7, 7		Cetr.

Abreviaţii: Lcn. - *Lecanora*, Parm.-*Parmelia*, Rocc.-*Roccella*, Ev.-*Evernia*
Ram - *Ramalina*, Usn.-*Usnea*, Sph.-*Sphaerophorus*, Anz.-*Anzia*,
Haem. - *Haemmatoma*, Clad.-*Cladonia*, Lcd.-*Lecidea*, Alct.-*Alectoria*,
Cetr. - *Cetraria*, Cen.-*Cenomyce*

compuşilor constituenţi ai acestor depside se pot constata următoarele reguli generale: A. Cu o singură excepţie aceştia sunt derivaţi ai acidului p-hidroxi, o-alchil salicilic; B. Radicalii alchilici sunt numai din seria n; C. Radicalii n-alchilici sunt numai impari (serie C_1, C_3, C_5, C_7) deci o serie cu o raţie omoloagă de 2 atomi de carbon (ca în spira Lynen); D. Radicalii alchil superiori (C_5 şi C_7) prezintă şi cazuri de structuri cetonice CO în catenă (reminiscenţă a sintezei lor de tip Lynen). Faţă de cele de mai sus şi considerînd şi alte precedente cu implicaţii metabolice semnificative [2], în figura 4 facem prezentarea modelului biosistemic al acestor compuşi fenolici după un model de tip Lynen (atomi de carbon marcaţi prin asteriscuri fiind cei de provenienţă carbonilică), iar pentru compuşii care conţin grupe CO facem trimitere la structura meleinei [3], sau ochraceinei (compuşi sintetizaţi de *Aspergillus melleus şi ochraceus*), insistând asupra ideii că biosinteza acestor compuşi este mai curînd manifestarea competenţei metabolice fungice decît algale. De altfel, culoarea talului este de multe ori rezultatul reacţiilor unor asemenea compuşi, dar nici o dovadă nu s-a produs pînă în prezent că de la realizarea acestui fenomen tinctorial, complexarea ar fi exclusă dintre cauze. Ceva mai mult, taxonomii înşişi consideră cu prioritate problema originii fungice [4].

Bibliografie

1. BODEA, C., Tratat de biochimie vegetală, II, Ed.Acad.R.S.R., 1965, p.975
2. LEHNINGER, A.L., Biochimie, II, , Ed. Tehnică, Bucureşti, 1992, p.76 şi 172
3. BODEA, C., Tratat de biochimie vegetală, II. Ed.Acad.R.S.R., 1965, p.1831
4. HODISAN, I. şi POP, I., Botanică sistematică, Ed.Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1976, p.186

M. ZAMFIR

Marketing - Management

Intreprinderea chimică în mediu concurenţial

Intreprinderea este conceptul economico-tehnic ce poate fi utilizat în mod specific, dar şi într-un sens global, incluzînd pe acela de societate, companie, firmă, fabrică sau chiar de agent economic.

Inaintea oricăror definiţii sau analize, întreprinderea înseamnă a acţiona pe cont propriu. Aceasta presupune acceptarea: autonomiei deciziei, finanţarea cu risc şi responsabilitatea rezultatului, în condiţiile existenţei concurenţei cu toate consecinţele care decurg din aceasta.

Motivele care pot să determine crearea unei întreprinderi sînt foarte diversificate, dar toate acestea nu pot să asigure viaţa sa autonomă dacă nu vor fi capabile să-i permită să cîştige bani, să ofere clienţilor utilităţi care să depăşească costurile sale.

Componentele de bază ale întreprinderii

Teoriile generaliste ale întreprinderii prezintă componentele acesteia ca fiind oamenii, resursele şi ideile reunite în vederea obţinerii de profit.

O analiză pertinentă a componentelor întreprinderii scoate în evidenţă următoarele:

a. Existenţa unor componente determinante:

- Grupa produse-pieţe, fără de care o întreprindere nu poate exista. Aceste componente presupun existenţa clienţilor şi a concurenţilor.
- Grupa salariaţilor, care în schimbul unui salariu îşi valorifică munca lor. Salariaţii sînt organizaţi în sindicate care acţionează în numele acestora.
- Grupa acţionarilor care, pe baza sesizării unui profit, riscă partea de capital necesar pentru a finanţa activităţile întreprinderii.

b. Prezenţa unor componente necesare, de bază:

- Grupa obiectelor muncii: materii prime, materiale, energie, informaţii;
- Grupa mijloacelor de muncă: maşini, utilaje, instalaţii, ansamble ale acestora, clădiri, mijloace şi sisteme de transport şi comunicaţii.

c. Existenţa unor componente prezente în mediul înconjurător al întreprinderii:

- Grupa furnizorilor de materii prime, materiale, energie, servicii şi informaţii;
- Grupa organismelor de finanţare: bănci, piaţă financiară, instituţii publice sau private de împrumut sau subvenţii;
- Grupa asociaţiilor bazate pe diferite scopuri: protecţia intereselor consumatorilor, protecţia mediului ambiant etc.;
- Grupa comunităţilor locale de mai mică sau de mai mare întindere care în final culeg din roadele întreprinderii;

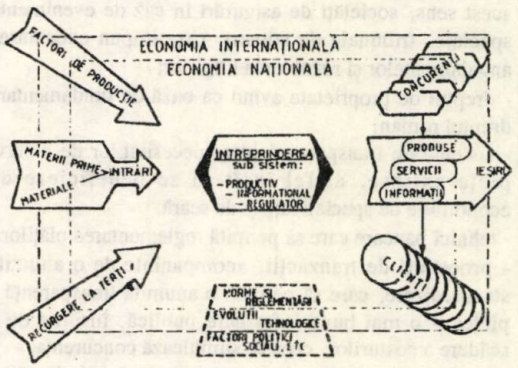


Fig.1. Intreprinderea : componente de bază şi interdependenţe

- Statul, care în numele interesului public, ca şi grupa precedentă, culege din roade, dar care poate să sprijine sau să frîneze activităţile întreprinderii.

In figura 1 este prezentată întreprinderea ca un complex de componente şi interacţiuni , care scoate în evidenţă necesitatea încadrării acesteia în sînul unei economii naţionale şi a celei internaţionale.

Modalităţi de abordare a întreprinderii

Abordarea clasică a întreprinderii

Teoria clasică a întreprinderii defineşte aceasta ca fiind o asociere sub o conducere unitară a diferiţilor factori de producţie - capital, muncă şi mijloace de producţie - pentru un scop economic anumit - profitul.

Scopul nemijlocit, direct al întreprinderii era profitul, fără a se pune problema supravieţuirii, creşterii sau găsirii mecanismelor intime care să reliefeze motivele care determină pe oameni să lucreze mai mult şi mai bine.

Această modalitate de abordare a avut ca bază de plecare *întreprinderea comercială* ale cărei rădăcini se găsesc încă din perioada Republicii Ateniene, dar mai ales în Imperiul Roman, care a creat dreptul obligaţiilor şi a asigurat o relativă securitate tranzacţiilor. Evul mediu italian al secolelor X-XV a îmbogăţit conţinutul întreprinderilor comerciale cu noi elemente: contractul de societate, banca, scrisoarea de schimb, contabilitatea, asigurarea. In mod simultan întreprinderea comercială se dezvolta şi în Flandra şi Liga Hanseatică a Germaniei de Nord.

Intreprinderea clasică propriu-zisă a apărut şi s-a dezvoltat concomitent cu revoluţia industrială. Primele ei elemente au apărut în Ţările de Jos, începînd cu anul 1600 şi în Marea Britanie, în jurul anului 1650. Ulterior s-au extins aceste elemente şi în alte ţări, înlocuind

modalităţile arhaice de organizare şi realizare a producţiei.

Treptat au fost reunite condiţiile, care au fondat întreprinderea clasică aşa cum o cunoaştem şi în prezent, caracterizată prin:

- libertatea contractelor şi deci a concurenţei,
- securitatea tranzacţiilor asigurată prin: acceptarea unor sisteme de greutăţi, măsurători şi de control ale acestora, activitatea unor poliţii cu sarcini concrete în acest sens, societăţi de asigurări în caz de evenimente speciale, tribunale de comerţ, care impun executarea angajamentelor şi rezolvarea litigiilor;
- dreptul de proprietate avînd ca bază de fundamentare dreptul roman;
- sisteme de transport adaptate necesităţilor de a servi pieţe extinse, astfel încît să se beneficieze de economiile de specializare şi de scară;
- tehnici bancare care să permită reglementarea plăţilor;
- proceduri de tranzacţii, acompaniate de o anumită standardizare, care să permită o anumită transparenţă a pieţei şi o mai bună informare publică, însoţite de o scădere a costurilor, ceea ce stimulează concurenţa.

Cele mai importante momente în procesul de îmbogăţire a teoriei şi practicii întreprinderii clasice sînt:

- în 1624 englezii emit "Monopolies Act", care pune bazele proprietăţii industriale, creînd proprietatea inovării, care rentabilizează cheltuielile de cercetare şi dezvoltare. Apoi au creat legislaţia "Trade Marks", care a permis facilitarea difuzării mondiale a anumitor produse.
- în 1776, Adam Smith dă întreprinderii doctrina şi legitimitatea sa: concurenţa, liberul schimb, profitul, piaţa care o orientează către activităţile cele mai utile, productivitatea, toate conducînd la avuţia naţiunilor.
- în 1890, Frederik Taylor pune bazele organizării ştiinţifice a muncii şi a unei raţionalizări interne a întreprinderii: măsurarea practică a muncii, formarea şi stimularea salariaţilor, calcularea costurilor, optimizarea metodelor, sistematizarea şi controlul proceselor de producţie.

Toate aceste contribuţii au stat la baza dezvoltării puternice a întreprinderii în primele şapte decenii ale secolului al XX-lea, sub forma unei scheme mecaniciste de "ceas bine lubrefiat".

În această perioadă de progres deosebit al întreprinderii a apărut, s-a dezvoltat şi rămîne constant necesar întreprinzătorul, căruia îi este dedicat un paragraf special.

Teoria clasică a întreprinderii a permis concomitent cu evoluţia sa explicarea mai bună a unor mecanisme specifice economiei de piaţă, ca formarea preţurilor şi funcţionarea pieţei, precum şi fundamentarea şi dezvoltarea managementului cu componentele sale de bază devenite în prezent clasice.

Evoluţia deosebit de complexă a lumii la sfîrşitul acestui secol a determinat căutarea teoretică şi practică a unor principii noi de reuşită pentru întreprindere. În acest mod şcoli noi îşi aduc contribuţii, remarcîndu-se: Şcoala relaţiilor umane, Şcoala sistemelor sociale,

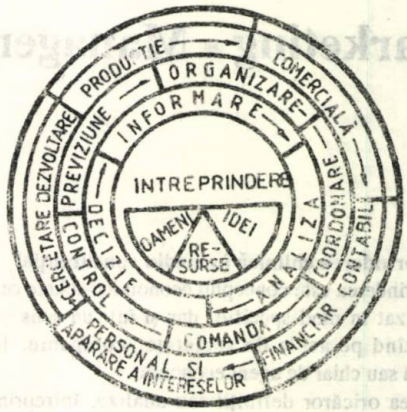


Fig.2. Contribuţia teoriei clasice la dezvoltarea managementului

Şcoala neoclasică, Teoria sistemelor întreprinderilor. Toate acestea s-au structurat într-o abordare nouă: abordarea sistemic-cibernetică, prezentată într-un paragraf special, care să permită întreprinderii să funcţioneze eficient în condiţiile sfîrşitului secolului al XX-lea şi în secolul următor.

Intreprinzătorul: rolul şi locul acestuia în cadrul întreprinderii

Intreprinzătorul este persoana sau ansamblul de persoane, care decid opţiunile strategice ale unei întreprinderi.

Intreprinzătorii se disting din ce în ce mai mult de deţinători de capital. În prezent, intreprinzătorii pot fi preşedinţii-directori generali de societăţi anonime, o parte influentă din consiliul de administraţie sau dintre directorii tehnici, care deţin puteri cheie în întreprindere.

Cîteva definiţii în timp ale întreprinzătorului:

- Joseph Schumpeter, economist austriac, este înainte de orice un inovator continuu, atît al factorilor de producţie (tehnologii noi, utilaje noi, materii prime noi etc.), dar şi de debuşee noi sau organizări reînnoite, învingînd în mod constant rezistenţa la schimbare.
- F.H.Knight, economist englez, este cel capabil să-şi asume riscuri şi responsabilităţi pentru a face ca întreprinderea să obţină continuu profit.
- Raymond Barre, om de stat francez, activitatea întreprinzătorului se caracterizează mai înainte de toate prin anumite operaţii pe care şi le asumă în numele şi contul întreprinderii, preluînd riscuri şi exercitînd o autoritate unică.

Activităţile mai importante ale întreprinzătorului:

a. Cunoaşterea permanentă a mediului înconjurător şi stabilirea unor legături continue între acesta şi potenţialul productiv al întreprinderii. Prin aceasta este un veritabil descoperitor de oportunităţi fie direct, fie cu ajutorul unor consilieri. Marii întreprinzători au avut şi un simţ ascuţit al istoriei şi canalelor care pot fi utilizate în vederea obţinerii de profit.

b. Trecerea obiectivelor prestabilite în realitatea cotidiană şi supravegherea continuă ca aceasta să nu se îndepărteze de la drumul care i s-a trasat. Obiectivele generale le traduce în obiective specifice fiecărei celule, ţinînd cont de motivaţiile indivizilor care compun întreprinderea.

c. Arbitrarea continuă între diferitele funcţii ale întreprinderii, asigurînd contribuţia tuturor la atingerea obiectivelor.

In funcţie de domeniile în care s-au afirmat, sînt cunoscute următoarele grupe de întreprinzători:

a. Intreprinzătorul financiar, pentru care creşterea întreprinderii este afacere de oportunităţi monetare. El se concentrează în mod special pe: aprovizionarea cu capitaluri (căutarea beneficiilor înalte care permit ulterior autofinanţarea firmei) sau urmărirea strategiilor de restructurare financiară a întreprinderilor (holdingurile) şi exploatînd avantajele acestor "impresii" concentratoare de putere (cazul ROCKEFELER).

b. Intreprinzătorul comercial acordă o atenţie privilegiată pieţei. Politica sa este fie de a răspunde cît mai deplin cerinţelor şi nevoilor clienţilor, fie îmbunătăţind continuu calitatea şi diversificînd gama de produse, fie creînd unele noi, care să vină în întîmpinarea dorinţelor (cazul HAMMER, LA ROCHE etc.).

c. Intreprinzătorul tehnic îşi bazează creşterea întreprinderii pe calitatea şi fiabilitatea produselor, importanţa prezentă sau strategică a acestora fără a ţine cont de imperative ale pieţei (preţuri, concurenţă etc.). Acest tip de întreprinzător este specific întreprinderilor dominante pe piaţă datorită potenţialului tehnologic şi productiv (cazul KRUPP) sau cele care lucrează prin subcontractanţi. Totuşi, în regim de concurenţă intensă, întreprinzătorul tehnic poate deveni periculos pentru întreprindere.

Abordarea sistemic-cibernetică a întreprinderii

Pe baza complexităţii întreprinderii atît ca structură şi interdependenţă interne, dar şi în ceea ce priveşte legăturile şi interdependenţele cu mediul înconjurător, la care se adaugă elementele de sociologie, psihologie şi financiare în care este implicată, a apărut şi s-a dezvoltat în ultimii 25 de ani modalitatea de abordare pe baza teoriei sistemelor şi ciberneticii.

Această abordare nouă s-a realizat cu ajutorul unor colective interdisciplinare de ingineri, economişti, sociologi, psihologi şi specialişti în organizare, ajungîndu-se să se construiască un aparat conceptual care permite să se sesizeze întreprinderea pe toate planurile şi sub toate aspectele, atît în viaţa internă cît şi în relaţiile cu mediul.

Cu ajutorul acestei noi modalităţi de abordare se pot găsi soluţii problemelor de supravieţuire sau de expansiune a întreprinderilor, de adaptare continuă la cerinţele pieţei, la nevoile clienţilor.

Noua modalitate de abordare se bazează pe un minimum de noţiuni de teoria sistemelor şi cibernetică ce sînt prezentate în continuare.

Noţiuni de teoria sistemelor şi cibernetică

Sistemul (1) este definit ca un complex de elemente aflate în interacţiune.

Alte definiţii:

Sistemul (2) - mulţimea elementelor componente împreună cu relaţiile şi atribuţiile dintre acestea.

Sistemul (3) - un set de interacţiuni, de interdependenţe şi de obiecte care formează un tot şi acţionează pentru realizarea unui anumit scop.

Sistemul (4) - reuniune integrată de elemente (oameni, maşini, calculatoare) care se intercondiţionează reciproc şi acţionează în vederea atingerii unui obiectiv prestabilit.

Sistemul (5) - ansamblul de relaţii care se stabilesc între intrările şi ieşirile, care apar în mod obiectiv, datorită interconexiunii cu mediul sau cu alte sisteme.

Intre elementele componente se formează o multitudine de interacţiuni şi acestea determină apariţia unor subsisteme ca părţi componente ale unui sistem mai cuprinzător.

In mulţimea sistemelor o categorie particulară o constituie sistemele care au proprietăţi de autoreglare, respectiv capacitatea de a reacţiona cu mijloace proprii la diferite perturbaţii şi de a-şi păstra o stare de echilibru caracteristică, variabilă în timp. Aceste sisteme capabile de autoreglare sînt sisteme cibernetice.

Sistemul cibernetic este definit ca reuniunea specifică de elemente caracterizate de proprietatea de a realiza transferuri de informaţii între subsistemele componente (interne) şi între acestea şi mediu (sisteme externe), care să asigure pe un anumit interval de timp un proces de autoreglare a întregii reuniuni.

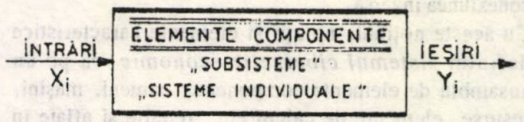


Fig.3. Reprezentarea generală a sistemului

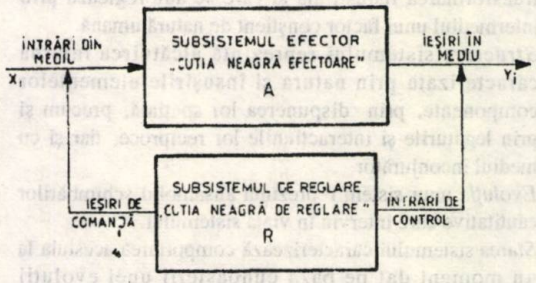


Fig.4. Reprezentarea sistemului cu cele două componente importante

In general, un sistem se reprezintă printr-un dreptunghi căruia i se ataşează intrări, *Xi*, şi ieşiri, *Yi*, ca în figura 3. Atît intrările cît şi ieşirile reprezintă transferurile de informaţii, de materiale şi de energie din interiorul sistemului, dar mai ales cu mediul exterior.

Sistemele cibernetice sînt caracterizate prin două elemente specifice:

- cutia neagră efectoare, *A*, care se află în relaţii directe cu mediul şi are funcţiuni specifice;
- cutia neagră de reglare, *R*, care controlează ieşirile, sesizează abateri şi semnale ale acestora, pe care le transmite intrărilor şi sistemului în vederea reglării printr-o conexiune inversă (feed-back).

In figura 4 este prezentată schema unui sistem cu elementele caracteristice generale prezentate anterior.

Intre elementele de intrare *Xi* şi cele de ieşire *Yi* se stabileşte o relaţie de forma

$$Y = A \cdot X$$

în care: *A* este matricea structurii de transformare.

Mărimile *Y* trebuie comparate cu mărimile obiectivelor propuse, *Z*, şi de obicei $Y \neq Z$. Atunci se impune introducerea unei mărimi incrementale de reglare ΔX, numită mărime de comandă care satisface relaţiile:

$$Z = A\,(X + \Delta X)$$

$$\Delta X = \frac{Z - AX}{A}$$

Cutia neagră de reglare se caracterizează prin matricea *R* şi intervine numai atunci cînd sistemul primeşte informaţii asupra abaterilor lui *Y* de la *Z*, iar legătura, care asigură transmiterea informaţiilor şi generarea proprietăţii de reglare a sistemului, constituie conexiunea inversă.

Cu aceste noţiuni, notaţii şi elemente caracteristice definim *sistemul cibernetic economic* ca pe un ansamblu de elemente componente: oameni, maşini, resurse, elemente de calcul etc., reunite şi aflate în interacţiune după legi generale, dar şi legi specifice pentru realizarea unor obiective economice determinate.

Intreprinderea în general şi întreprinderea chimică în special este un sistem cibernetic economic, mai precis un caz particular al acestuia, *sistemul cibernetic-industrial* adică un sistem al cărui obiectiv îl constituie transformarea industrială şi care se autoreglează prin intermediul unui factor conştient de natură umană.

Structura sistemului reprezintă alcătuirea internă caracterizată prin natura şi însuşirile elementelor componente, prin dispunerea lor spaţială, precum şi prin legăturile şi interacţiunile lor reciproce, dar şi cu mediul înconjurător.

Evoluţia unui sistem reprezintă ansamblul schimbărilor cantitative care intervin în viaţa sistemului.

Starea sistemului caracterizează comportarea acestuia la un moment dat pe baza cunoaşterii unei evoluţii anterioare ale acestuia.

Suportul material esenţial pentru un sistem îl constituie structura sa activă, adică acei factori care determină capacitatea de transformare a elementelor de intrare şi care din punct de vedere matematic poate fi descris printr-o structură cu cinci operatori. Se înţelege prin operator orice fel de activităţi economice, în general, şi de producţie în special care determină o transformare de tip industrial. Din punct de vedere matematic este aplicaţia care determină ca unui anumit element de intrare *Xi*, care poate fi materie primă, energie, combustibil, informaţii sau mijloace financiare, să-i corespundă un anumit element economic *Yi* la ieşire.

Structura operatorială pentru un sistem cibernetico-industrial este formată din operatori:

- operatorul de caracterizare a managementului, referindu-se la activităţile de analiză, previziune, decizie, programare, autocontrol şi transfer informaţional interior, α.
- operatorul de caracterizare a reglajului intern, β
- operatorul efector de producţie, γ.
- operatorul efector de circulaţie a mijloacelor financiare, a obiectelor muncii şi a informaţiilor, δ.
- operatorul efector al ştiinţei şi tehnologiei utilizate în cadrul sistemului, ε.

Deci:

$$A = f(\alpha, \beta, \gamma, \delta, \varepsilon)$$

Intre aceşti operatori, trebuie să existe anumite relaţii care determină activitatea generală a sistemului, modul său de organizare şi conducere, ca şi eficienţa activităţii sale.

Sistemele cibernetico-industriale satisfac următoarele proprietăţi: proprietatea de reuniune, proprietatea de conservare, proprietatea de eficienţă.

In vederea evaluării eficienţei se defineşte funcţia de eficienţă cibernetică a sistemului, $\psi(\xi)$ care exprimă modul în care se îmbogăţeşte structura de transformare într-un interval de timp.

$$\psi(\xi) = \frac{[A\,(\xi i)\,] - [\,A(\xi i - 1)\,]}{\xi i - \xi i - 1}$$

Această funcţie se poate calcula numai în ipoteza că sistemul nu suferă de perturbaţii interne.

Sistemele cibernetico-industriale pot fi clasificate după următoarele criterii:

1. Raportul dintre sistem şi mediul ambiant ;
2. Gradul de complexitate;
3. Natura dependenţei dintre mărimile de ieşire şi mărimile de intrare;
4. Poziţia faţă de factorul timp.

După primul criteriu avem:

- sisteme *izolate* definite prin construcţie tehnologică;
- sisteme *deschise* caracterizate prin relaţii multiple cu mediul şi care pot fi de ordin energetic, informaţional etc.

După gradul de complexitate avem:

- sisteme *simple* , caracterizate printr-un număr relativ restrîns de elemente şi legături între aceste elemente şi între acestea şi mediu;
- sisteme *complexe* şi *hipercomplexe* , caracterizate printr-un număr mare de elemente şi legături corelative, cu mare diversitate de stări şi combinaţii.

In funcţie de cel de al treilea criteriu, există:

- sisteme *deterministe*, dacă între mărimile de intrare, X, şi mărimile de ieşire, Y, se stabilesc de regulă, legături cauzale univoce;
- sisteme *probabilistice* , dacă legăturile dintre X şi Y sînt aleatorii, iar comportamentul sistemului este permanent asociat cu un anumit grad de nedeterminare.

In raport cu factorul timp, avem:
- sisteme *atemporale* sau *constantoperatoriale*, referitoare la sistemele în care după efectuarea reparaţiilor capitale îşi reiau activitatea la aceiaşi parametri;
- sisteme *temporale* , în care transformarea operatorială este întotdeauna dependentă de timp.

Sistemele cibernetico-industriale majore: secţii, întreprinderi, societăţi sînt sisteme *deschise, complexe, probabilistice* şi *temporale*.

Se poate aprecia că un sistem cibernetic industrial este o reuniune de subsisteme cu o structură de transformare proprie şi cu proprietatea de eficienţă concretizată prin autoreglare.

Dacă un sistem cibernetico-industrial îşi pierde capacitatea de autoreglare, acesta se transformă într-o altă reuniune de subsisteme sau îşi încetează ori integrează complet acţiunile. In general, întreprinderile industriale sînt sisteme evolutive , temporale, care au proprietatea de a nu reveni niciodată la starea prin care au trecut.

Dacă se analizează funcţia asociată $\psi(\xi)$ şi se alege drept criteriu de comparare creşterea funcţiei de eficienţă faţă de un sistem dat, sistemele evolutive se împart în trei subclase :

a) sisteme pentru care : $\psi(\xi) > \psi(\xi i\text{-}1)$ sisteme în *dezvoltare*, S_D;

b) sisteme pentru care : $\psi(\xi i) = \psi(\xi i\text{-}1)$ sisteme *statice*, S_S;

c) sisteme pentru care : $\psi(\xi i) < \psi(\xi i - 1)$ sisteme *regresive*, S_R

Un sistem poate evolua dintr-o subclasă în alta, în funcţie de timp. In acest caz se poate reprezenta variaţia în timp a valorii funcţiei putîndu-se obţine o reprezentare de felul celui din figura 5.

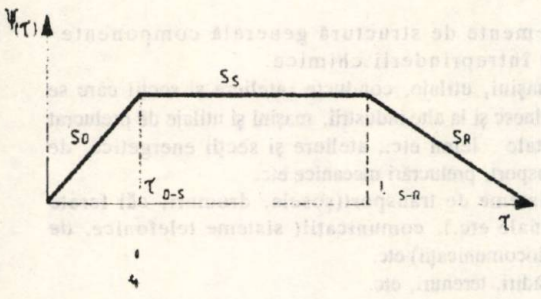


Fig.5. Variaţia funcţiei de eficienţă în timp şi clasificarea sistemelor

Intreprinderea sistem cibernetic-industrial

Prin urmare, pe baza noţiunilor expuse, se poate defini întreprinderea ca sistemul cibernetic-industrial constituit din elemente de structură generală şi specifică, între care se stabilesc interdependenţe atît între acestea cît şi cu mediul înconjurător, reunit pentru satisfacerea cerinţelor pieţei, în vederea obţinerii de profit.

Elemente de structură componente:
- maşini, utilaje, conducte, ateliere, instalaţii, secţii, fabrici etc. care se constituie în subsisteme, la rîndul lor sisteme autoadaptive pentru care se pot măsura elementele intrare-ieşire (Xi, Yi), programîndu-se numai raportul specific sistemului, lăsînd celelalte elemente la îndemîna capacităţii de autoreglare;
- clădiri, terenuri, reţele de transport şi comunicaţii.
- stocurile de resurse de materii prime, materiale, energie, combustibil şi mijloace financiare;
- stocurile de produse şi informaţii;
- oameni, componenta cea mai de preţ a acestui tip de sistem.

In acest mod se poate reprezenta întreprinderea ca în figura 6.

Apariţia, dezvoltarea şi dispariţia întreprinderilor

Apariţia unei întreprinderi nu mai este legată ca în trecut de simpla dezvoltare a unei activităţi, de la stadiul artizanal la stadiul industrial.

O întreprindere poate fi înfiinţată, plecînd de la cerinţele pieţii, de la preluarea unui brevet(exploatarea unei tehnologii, fabricarea unui produs nou etc.), de la urgenţa unei nevoi (cluburile de vacanţă legate în parte de dezvoltarea turismului social etc.), de apariţia unor noi moduri de viaţă.

Se constată că S.U.A., ţară superindustrializată , este locul unde se înfiinţează cele mai multe întreprinderi în fiecare an.

Noţiunea de masă critică, ce juca un rol important în dezvoltarea întreprinderilor acum cincizeci de ani, tinde să piardă din importanţă.

O întreprindere, chiar de mărime medie, poate de exemplu, să posede un compartiment de cercetare foarte important. Acesta va fi finanţat nu numai din vînzarea

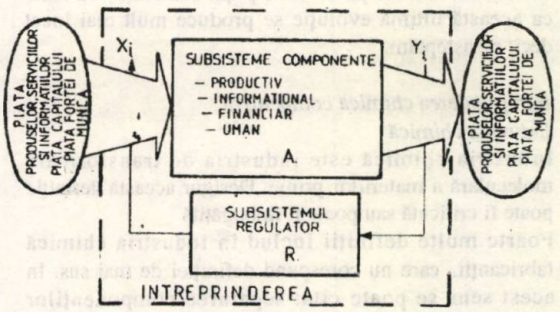


Fig.6. Reprezentarea generală a întreprinderii ca sistem cibernetic

produselor proprii, dar şi prin vînzarea de brevete sau din cunoştinţele sale.

Asistăm la mutaţii profunde în cursul vieţii întrepriderilor. Un întreprinzător de textile nu se dezvoltă tradiţional în textile. La ora, actuală, una din axele dezvoltării la Coca - Cola este cercetarea spaţială.

O întreprindere *dispare*, ca regulă generală, cînd ea nu mai produce bogăţie. Aceasta se poate datora erorilor de gestionare, cînd cheltuielile reale sînt mascate, întreprinderea continuînd să realizeze o cifră de afaceri importantă, dar profitul este din ce în ce mai scăzut. De asemenea , întreprinderea poate să se situeze într-un sector industrial în pierdere de viteză şi nu a ştiut să se convertească la timp. Poate să fie vorba şi de o întreprindere foarte impotantă, dar care, fie că s-a mulţumit cu un climat nestimulativ de cvasimonopol, fie că s-a complăcut într-o administraţie greoaie, împiedicînd din ce în ce mai mult de a se face faţă asaltului concurenţilor mai activi. Este de asemenea cîte o dată drama societăţilor zise " familiale", cînd urmaşii preiau succesiunea fondatorilor fără a avea în vedere anvergura situaţiei actuale şi de ce nu, nici capacitatea şi nici cunoştinţele necesare.

Intreprinderea poate atunci să dispară complet (depunerea bilanţului, lichidarea judiciară). Ea poate de asemenea, să fie răscumpărată sau absorbită de un organism financiar sau întreprinzător, pe care-i interesează, fie prin activele sale imobilare, fie prin potenţialul său productiv sau uman, fie încă pentru numele său comercial (marcă bine implantată în spiritul publicului) important pentru un proces de creştere previzionat în mod realist de către noii proprietari.

Deoarece tot ceea ce constituie mediul nostru înconjurător evoluează şi întreprinderea trebuie, în mod imperativ, să evolueze pentru a supravieţui. In acest mod întreprinderile evoluează, din locală devine naţională, din naţională ea devine adesea internaţională. De la un sistem în care funcţiunea de produs domina, întreprinderea evolează către o structură în care nevoile, cerinţele pieţii, se constituie în călăuzele sale esenţiale. Compoziţia sa socială se schimbă în acelaşi timp: mai puţine " gulere albastre " şi mai multe " gulere albe ", mai multe cadre şi mai mulţi profesionişti decît muncitori simpli sau mai puţin calificaţi , cu toate ca această ultimă evoluţie se produce mult mai încet decît ne aşteptăm.

Intreprinderea chimică competitivă

Industria chimică

Industria chimică este industria de transformare moleculară a materiilor prime. Desigur această definiţie poate fi criticată sau poate fi îmbogăţită.

Foarte multe definiţii includ în industria chimică fabricanţii, care nu corespund definiţiei de mai sus. In acest sens se poate cita: separarea componenţilor amestecurilor de gaze prin comprimare, răcire şi rectificare; fabricarea unor produse ca lacurile, vopselele sau preparatele cosmetice prin amestecarea unor materii prime şi ingrediente; condiţionarea pesticidelor ; prelucrarea maselor plastice etc.

Multe fabricaţii, care corespund definiţiei de la început, nu sînt incluse, din motive de convenienţă administrativă în industria chimică. Din această categorie se pot cita: fabricaţii care sînt incluse în industriile metalurgică, alimentară, materiale de construcţie etc.

Principalele caracteristici ale industriei chimice sînt:

- Diversitatea de materii prime, materiale şi surse de energie, o diversitate de mijloace de lucru aflate într-o continuă perfecţionare, ca şi o diversitate de produse.
- Dezvoltarea continuă sub aspect cantitativ, calitativ şi economic atît în ceea ce priveşte fabricaţiile existente cît şi fabricaţiile noi.
- Ritmul accelerat al schimbării procedeelor de fabricaţie. Industria chimică se caracterizează printr-o continuă şi rapidă modificare a proceselor tehnologice, prin apariţia şi dezvoltarea unor produse noi care satisfac mai bine cererile consumatorilor, prin utilizarea unor procedee mai economicoase şi utilaje , aparate, maşini şi instalaţii perfecţionate, cu productivităţi sporite. Uzura morală a unei părţi importante a utilajelor, aparatelor, instrumentelor şi instalaţiilor devansează în mai multe cazuri uzura fizică, ceea ce determină o valoare a investiţiilor destul de mare.
- Toxicitatea şi agresivitatea substanţelor folosite în industria chimică determină măsuri de control şi protecţie ample, în comparaţie cu alte industrii.
- Controlul tehnologic şi controlul analitic este nu numai o necesitate pentru buna desfăşurare a activităţilor în industria chimică, ci şi o condiţie a acceptării acesteia în multe zone.

Industria chimică se constituie într-o ramură industrială, alcătuită dintr-un ansamblu complex şi coordonat, teoretic şi practic.

Intreprinderea chimică

Intreprinderea chimică este sistemul cibernetic-industrial, alcătuit din elemente de structură generală şi specifică, între care se stabilesc relaţii, atît între acestea cît şi cu mediul exterior, reunit pentru satisfacerea cerinţelor pieţei prin transformarea moleculară a materiilor prime şi obţinerea de profit.

Elemente de structură generală componente ale întreprinderii chimice.

- maşini, utilaje, conducte, ateliere şi secţii care se întîlnesc şi la alte industrii, maşini şi utilaje de prelucrat metale , lemn etc.; ateliere şi secţii energetice, de transport, prelucrări mecanice etc.
- sisteme de transport(şosele, drumuri, căi ferate uzinale etc.), comunicaţii(sisteme telefonice, de radiocomunicaţii) etc.
- clădiri, terenuri, etc.

Elemente de structură specifică

- reactoare chimice care lucrează în cele mai variate condiţii;
- utilaje pentru realizarea transferului de masă : coloane cu talere, coloane cu umplutură, coloane cu pereţi udaţi;

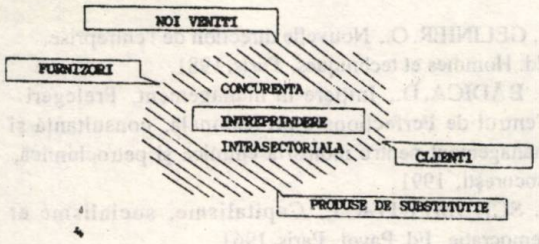


Fig.7.

- utilaje pentru realizarea transferului termic: schimbătoare de căldură pentru răcire sau încălzire, condensatoare , evaporatoare;
- utilaje pentru realizarea de procese fluido-dinamice: filtre, decantoare, compresoare, pompe, etc. capabile să lucreze în cele mai diferite medii, temperaturi şi presiuni.
- instalaţii de fabricaţie, alcătuite din componentele specifice anterioare, precum şi din componente de structură generală.

Intreprinderea chimică, indiferent de sectorul căruia îi aparţine este supusă influenţei a două grupe importante de concurenţi:
- grupa concurenţei interne, intrasectorială, care se poate manifesta fie prin intermediul aceloraşi produse, fie prin intermediul unor produse de substituţie;
- grupa concurenţei externe manifestată prin furnizorii de materii prime, materiale, surse de energie sau utilaje, echipamente şi instalaţii, clienţii produselor, serviciilor şi informaţiilor trimise pe piaţă, noii veniţi/ potenţiali în sector, precum şi noile produse de substituţie, care pot să vină din alte sectoare.

In figura 7 se prezintă schematic forţele determinate de elementele concurenţiale de mai sus care se manifestă asupra unei întreprinderi indiferent de sectorul căruia îi aparţine.

Caracteristicile întreprinderii chimice competitive

Caracterul probabilist al valorii mărimilor de caracterizare a vieţii întreprinderii.

Acest caracter, determinat în primul rînd de cele două legi fundamentale, care guvernează economia de piaţă, se regăseşte atît în ceea ce priveşte fluxurile de intrare şi ieşire, cît şi în acele fluxuri interne, determinate de legăturile subsistemelor componente.

Pentru întreprinderea chimică acest caracter este determinat şi de specificul industriei chimice şi în primul rînd de acea diversitate de materii prime şi materiale folosite ca şi de varietatea de produse şi subproduse fabricate.

Un astfel de caracter impune organizarea unui complex de activităţi de prognoză, prevedere şi planificare capabile să permită întreprinderii chimice adaptarea continuă a strategiilor de dezvoltare şi evoluţie, într-un mediu concurenţial tot mai virulent.

Caracterul internaţionalizat al activităţilor întreprinderii este determinat de cele două necesităţi obiective pentru orice întreprindere în general şi oricare întreprindere chimică în special:
- în primul rînd necesitatea aprovizionării în siguranţă şi la preţuri competitive cu materii prime, materiale, surse de energie şi mijloace de producţie tot mai perfecţionate;
- în al doilea rînd necesitatea vînzării şi distribuţiei produselor fabricate astfel încît să fie satisfăcute în condiţii tot mai bune cerinţele pieţii , ale consumatorilor, dar şi pe cele de eficienţă economică ale întreprinderii, capabile să asigure obţinerea de profit.

Această caracteristică impune la rîndul ei desfăşurarea şi realizarea ansamblului de activităţi de marketing profunde, detaliate şi la obiect, capabile să ofere întreprinderii informaţiile şi mijloacele necesare cunoaşterii şi adaptării continue la cerinţele pieţei.

Caracterul ştiinţific tot mai pronunţat al tuturor activităţilor întreprinderii, dar mai ales ale acelora din domeniul producţiei de bază.

Acest caracter permite oricărei întreprinderi să satisfacă mai bine cerinţele consumatorilor şi să devanseze concurenţii.

Utilizarea consecventă a ştiinţei în viaţa unei întreprinderi a permis, permite şi va permite acesteia nu numai să realizeze scopul fundamental al existenţei sale dar şi să facă faţă exigenţelor acestui sfîrşit de secol.

Transpunerea în practică a acestui caracter impune oricărei întreprinderi chimice să desfăşoare activităţi de informare, cercetare şi dezvoltare atît cu forţe proprii cît şi cu ajutorul unor instituţii specializate. O condiţie foarte importantă pentru succesul acestor activităţi este alocarea de mijloace materiale şi financiare adecvate.

Caracterul informatizat al fenomenelor, proceselor şi activităţilor unei întreprinderi se manifestă astfel: întreprinderea este o intersecţie care primeşte un volum considerabil de informaţii, care sînt tratate, redistribuite în interior şi exterior. Sarcina primordială a unei conduceri de întreprindere constă în a pune în funcţiune o reţea de informare adecvată. Aceasta îi va permite de a sesiza informaţiile provenind de la mediu, şi de a emite informaţii către acest mediu, de a face să plece către interiorul firmei directivele şi de a se informa despre impactul acestora precum şi de ceea ce se petrece în întreprindere. Se poate, la limită, gîndi că ceea ce face diferenţa în zilele noastre, între o întreprindere dinamică şi o întreprindere care nu este, constă în calitatea reţelei informaţionale puse în funcţiune de către conducători.

Intreprinderea este consumatoare de informaţii provenind din exterior: ea trebuie să cunoască legislaţia, climatul social şi sindical, să descopere oportunităţile pieţei, să fie informată de evoluţia tehnică şi ştiinţifică, de starea pieţei financiare etc. Ea este pe de altă parte , emiţătoare de informaţii către administraţia financiară ,

bănci, piaţă, etc. Pentru a trata informaţia destinată diferitelor entităţi exterioare sau provenind de la acestea, firmele au fost determinate să-şi creeze servicii de tratare a informaţiei foarte specializate, care constituie practic grosul serviciilor zise funcţionale.
In întreprinderea secolului XIX şi încă în zilele noastre, în întreprinderile mici , direcţia generală este la curent şi decide în toate problemele. Dar evoluţia mărimii firmelor, complexitatea şi specializarea sarcinilor, precum şi necesitatea dezvoltării continue au obligat marile întreprinderi să se doteze cu proceduri de luare a deciziilor radical diferite. A trebuit să se dea mai multă autonomie fiecărui responsabil. A fost în mod egal necesar să se scurteze circuitele informaţionale şi decizionale.

Bibliografie

1. GELINIER, O., Nouvelle direction de l'entreprise, Ed. Hommes et techniques, Paris, 1981.
2. BĂDICA, D., Iniţiere în management, Prelegeri - Centrul de Perfecţionare profesională, consultanţă şi management pentru industria chimică şi petrochimică, Bucureşti, 1991.
3. SCHUMPETER, J., Capitalisme, socialisme et democratie, Ed. Payot, Paris, 1961.
4. DRUCKER, P., Pratique de la direction des entreprises, Ed. d'organization, Paris, 1957.
5. FLORESCU, M. şi alţii, Cibernetică, automatică, informatică în industria chimica, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1979.
6. BRATU, Em., Operaţii şi utilaje în industria chimică, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1969.

Dumitru BĂDICA

recenzii

The Economics of Chromium 1991, **Economia cromului 1991.**
Ediţia a 7-a, Septembrie 1991, Roskill Information Services Ltd., London (2 Clapham Road, Londra SW9 OJA, Anglia, 605 pagini

Lucrarea este una din cele 70 de monografii pe care compania de consultanţă Roskill le elaborează în domeniul metalelor şi mineralelor.
Grupat în 10 capitole (Ocurenţă şi rezerve; Extracţia şi prelucrarea minereurilor; Producţia mondială de crom; Trecere în revistă a principalelor ţări producătoare şi consumatoare; Consumul mondial de crom; Utilizarea cromului în metalurgie; Utilizarea cromului în industria chimică; Utilizarea cromului la fabricarea produselor refractare şi în nisipurile de turnătorie; Comerţ internaţional; Preţuri) şi 7 anexe (Statistici comerciale internaţionale; Clasificarea oţelurilor; Clasificarea oţelurilor pentru scule; Procedee de fabricare a oţelurilor şi producţia mondială de oţel brut în perioada 1980 - 1989; Lista principalilor producători de oţeluri inoxidabile; Lista companiilor menţionate în lucrare), materialul cuprinzînd peste 400 de tabele de date oferă o imagine clară şi la zi asupra industriei cromului.
Adresîndu-se specialiştilor din industria extractivă şi prelucrătoare a cromului, precum şi celor care utilizează produse pe bază de crom, lucrarea este de asemenea utilă cercetătorilor, analiştilor şi economiştilor al căror domeniu de activitate îl reprezintă metalurgia, chimia sau produsele refractare.

Lucian GAVRILĂ

Conjunctură economică

Butelii din polietilentereftalat (PET)

Societăţile Pepsi-Cola şi Eastman Kodak s-au asociat cu două societăţi din Bielarus pentru a forma o companie mixtă, care va produce PET utilizat pentru fabricarea buteliilor pentru băuturi nealcoolice. Sînt primele butelii de acest tip fabricate în ţările din C.S.I.

Pentru acest proiect se investesc 100 mil.$ pe o perioadă de cinci ani. Cele două firme americane furnizează tehnologia în domeniul ambalajelor, experienţa în domeniul de marketing şi date în legătură cu exportul.

Cele două firme din C.S.I., grupul Khimvolokno şi grupul MPOST ambele cu sediul în Mogilev, Belarus, sînt producătoare importante de textile sintetice. Noua societate formată, cu denumirea Belpak va fabrica polietilentereftalat la Mogilev , într-o instalaţie existentă a firmei Khimvolokno. Jumătate din producţie va fi utilizată pentru fabricarea buteliilor de pepsi, destinate republicilor din C.S.I., iar restul se va exporta în ţările Europei (de vest şi de est). Producţia a fost planificată să înceapă în trimestrul III sau IV 1992.

Capacitatea de producţie nominală a instalaţiilor de PET se apreciază la 25 000 t, reprezentînd 500 mil. butelii de pepsi. In prezent, tot necesarul de pepsi din C.S.I. este condiţionat în butelii de sticlă. Materiile prime necesare producţiei de PET vor fi furnizate de fabrica din Belarus.

Informations Chimie, nr.342, oct.1992, p.26

L.P.

Situaţia enzimelor industriale pe plan mondial

Piaţa europeană de enzime industriale intră într-o fază de dezvoltare. Se prevede o dublare a vînzărilor în perioada 1991-1995, în diferite ţări.

In urma unui studiu realizat de Frost&Sullivan, ritmul de creştere va fi mare în sectorul medical şi pentru produsele de diagnosticare, agricultură şi în tratarea deşeurilor. Valoarea vînzărilor va creşte de la 313 mil.$ la 416 mil.$.

Vînzările de proteaze vor creşte de la 141 mil.$ la 187 mil.$. Acestea sunt folosite în produsele lactate şi detergenţi. Urmează carbohidraţii utilizaţi în amidon, băuturi alcoolice şi detergenţi, ale căror vînzări vor ajunge la 83,2 mil.$ în 1995. Pe locul trei se regăsesc lipazele cu o piaţă prevăzută de 42 mil.$ în 1995. Printre utilizările acestor produse domină sectoarele nealimentare. Acoperirile pentru hîrtie, încălţăminte, textile, agricultură vor constitui o piaţă globală de 128 mil.$ în 1995. Sectorul medical şi de produse de diagnoză vor înregistra creşterea cea mai mare, cu dublarea cifrei de afaceri la 13,84 mil.$.

Germania va domina cu vînzări prevăzute în valoare de 126 mil.$ în 1995. Franţa şi Marea Britanie vor avea vînzări apreciate la 58 mil$ şi respectiv 45 mil. $.

In Statele Unite firma Novo-Nordinsk va investi 100 mil.$ pentru dublarea capacităţii de enzime în instalaţia sa situată la Franklinton (Carolina de Nord) . Lucrările de extindere au început , iar punerea în funcţiune este prevăzută pentru 1994. In acest fel Novo- Nordisk va putea introduce un număr de produse mai mare pe piaţă în următorii cinci ani. Aceasta se va datora şi faptului că este paralel în construcţie o instalaţie de granulare, care va permite o creştere cu 15%/an.

Statele Unite reprezintă între 25 şi 35% din vînzările de enzime pe plan mondial, evaluate la 700-800 mil.$/an, din care pentru detergenţi în valoare de 300 mil.$

Vînzările din ţările producătoare din Europa sînt puţin mai mari, dar nu se prevede un ritm de creştere asemănător cu cel din S.U.A.

Informations Chimie, nr.342, oct.1992, p.61 şi 68.

L.P.

Situaţia biocidelor în Europa

Tendinţa în ţările Europei este de limitare a utilizării biocidelor pe bază de compuşi cloruraţi şi organometalici. In anul 1991 vînzările de biocide s-au ridicat la o valoare de 591 mil.$. După analiza făcută de experţii de la firma Frost & Sullivan, această piaţă se va schimba puţin pînă în 1995, chiar dacă formulările vor evolua mult. In 1991 produsele anorganice au dominat piaţa cu vînzări în cantitate de 53,6 mil. t. După compuşii halogenaţi (19,8 mil.t urmează fenolii (18,4 mil.t, amoniu cuaternar, produsele organometalice, compuşi organici cu azot şi aldehidele. In repartiţia geografică , Germania deţine primul loc cu o participare de 26,8% din vînzări, urmată de Franţa (19,7%) şi Marea Britanie (19,2%). După Frost & Sullivan, Franţa, Italia, Marea Britanie, Germania, Spania, Belgia-Luxemburg deţin 80% din vînzările totale din Europa.

Repartiţia procentuală a consumului pe tipuri de biocide în Europa, în anul 1991 a fost următoarea:

In Germania consumul de biocide pentru vopsele va creşte de la 2 la 2,3 mil.t în perioada 1991-1995.

Situaţia va fi asemănătoare în sectoarele : metalurgie, textile, cosmetice şi purificarea apei.

Marea Britanie domină sectorul de produse de uz casnic pentru care consumul a atins 4000 t în 1991 şi se prevede să rămînă stabil pînă în 1995.

Informations Chimie, nr.342, oct.1992, p.62

L.P.

Tabelul 1

CONSUMUL DE BIOCIDE IN EUROPA

Tipul de biocid	Participare	Tipul de biocid	Participare
Amoniu cuaternar	17,8	Organometalici	10
Halogeni	19,8	Anorganice	53,6
Compuşi organici cu sulf	14,9	Aldehide	3,1
Compuşi organici cu azot	6,1	Altele	18,9
Fenoli	18,4		

Progrese în domeniul înlocuirii produsului CFC

Datorită progreselor realizate în tehnologie, firma Du Pont va putea mări cu 50% capacitatea instalaţiei de HFC 134 aflată la Ponce City (Oklahoma). Această nouă tehnologie va fi utilizată de asemenea într-o instalaţie, în prezent în construcţie, la Corpus Christi (Texas), care va intra în funcţiune la sfîrşitul anului 1993.

Aceasta se va adăuga la instalaţiile de HFC 134, care sînt în funcţiune la acelaşi sediu din decembrie 1990. Totodată la Ponca City a intrat în funcţiune în octombrie 1992 o a doua unitate prototip modular.

Tehnologia firmei Du Pont permite producerea HFC 134 singur sau în combinaţie cu HCFC 124 agent de răcire Suva, care poate fi utilizat ca intermediar de sinteză în producerea HFC 125.

Alţi agenţi în afara agenţilor de răcire Suva, utilizaţi de Du Pont sunt patru grupe de produse care înlocuiesc CFC: agenţii de gonflare pentru spuma Formacel, agenţii de propulsare pentru aerosolii Dymel, agenţii de curăţire Axarel şi crema de lipit Solderel.

In prezent, peste 400 mil.$ au fost investiţi de Du Pont pentru producerea produselor de substituire a CFC.

Informations Chimie, nr.342, oct.1992, p.65

L.P.

Tratarea apei într-o instalaţie de îngrăşăminte din Bulgaria

Societatea bulgară Chimico, producătoare de îngrăşăminte, cu instalaţii la Vratza a investit 12 mil.$ într-o instalaţie computerizată de tratare a apei de rîu, destinată alimentării cazanelor şi instalaţiilor de prelucrare şi a eliminat toţi poluanţii prezenţi în efluenţi. Instalaţia va fi furnizată de o societate finlandeză Rauma Ecoplanning , în cursul primului trimestru al anului 1993.

Procedeul de tratare, total automatizat, a fost dezvoltat în colaborare cu societatea britanică Advanced Water Systems. Firma Rauma Ecoplanning va livra de asemenea o instalaţie de evaporare a ureei şi o instalaţie de tratare a efluenţilor conţinînd amoniac şi uree pentru aceeaşi fabrică bulgară. Această firmă are în studiu, printe altele , o unitate de tratare a apei fără îndepărtarea efluenţilor , care este în prezent în construcţie în portul Odessa, Ucraina.

Informations Chimie, nr.342, oct.1992, p.67

L.P.

Cea mai mare instalaţie de acid acrilic pe plan mondial

Firma Rohm & Haas va investi peste 100 mil.$ pentru o instalaţie de acid acrilic la Houston, Texas, pentru a-şi mări capacitatea de producţie, care în prezent este de 900 mii t/an. Această nouă instalaţie cu o capacitate de 360 mii t/an va fi cea mai mare pe plan mondial. Construirea sa va începe în 1994 şi va fi pusă în funcţiune în 1995. Acidul adipic este mult utilizat în special pentru polimerii superabsorbanţi, vopsele şi acoperiri textile, precum şi produse de tratare a apei.

Paralel, firma BASF construieşte o instalaţie de 30 mii t/an de răşini acrilice la Greenville, Ohio şi o instalaţie de copolimeri acrilici la Monaco, Pennsylvania. De asemenea, în Canada, firma Dow are în plan pentru începutul anului 1993, transformarea instalaţiei de latex din cauciuc butadienstirenic de la Sarnia, Ontario, pentru a produce latexuri acrilice.

Informations Chimie, nr.342, oct.1992, p.67

L.P.

Reducerea emisiilor poluante în instalaţiile chimice ale firmei BP Chemicals

Firma BP Chemicals a antamat un plan vast pentru reducerea la jumătate a emisiilor poluante înainte de anul 1997 în zece din principalele platforme ale sale (în

special de la Wingles şi Lavera), care reprezintă pentru firmă 95% din producţia petrochimică şi 75% din ansamblul de emisii poluante. Firma BP Chemicals prevede, în aceeaşi măsură, reducerea în proporţie de 2/3 a volumului de apă uzată la aceste instalaţii.
Emisiile poluante la aceste zece platforme sînt de 61 mii t, în timp ce totalul emisiilor (incluzînd şi CO_2) atinge 170 mii t.
Aproape 62% se regăsesc în aer, 14% în sol, 10% în apă, în timp ce mai puţin de 14% sunt tratate în afara acestor platforme.
Scopul este de a elimina toate emisiile poluante pentru mediul înconjurător, sau de a pune la dispoziţie mijloace sigure şi eficace pentru tratarea pe loc a poluanţilor inevitabili.
Pentru a atinge acest obiectiv, HP Chemicals va investi 100 mil.$/an şi va putea opri din funcţiune diferite instalaţii foarte poluante.
Informations Chimie, nr.342, oct.1992, p.68

L.P.

Incinerator de deşeuri chimice toxice în Australia

Australia se va dota în curînd cu un incinerator pentru distrugerea celor mai importante stocuri de deşeuri chimice toxice existente în ţară. Pînă în prezent nu s-a stabilit sediul unde se va construi acest incinerator.
In prezent nu există altă alternativă de incinerare. Dacă incinerarea nu va fi soluţia reţinută, se estimează că va trebui oprită fabricarea produselor care conduc la deşeuri toxice. Guvernele de la Nouvelle Galles din sud şi din Victoria, ca şi guvernul federal, au constituit o comisie însărcinată cu examinarea soluţiilor potenţiale.Un plan de acţiune a trebuit să intre în vigoare pînă la sfîrşitul anului 1992. Comisia menţionează că există peste 10 000 sedii, care au stocuri importante de produse toxice, totalizînd între 65 mii t şi 80 mii t de CFC, 8 mii t hexaclorbenzen, 2 300 t PCB, 47 mii t alte materiale contaminante. S-a ajuns la concluzia că un incinerator, care că reziste la temperatură înaltă, trebuie urgent construit. Pînă acum, aceste deşeuri au fost fie depozitate, fie exportate, pentru a fi incinerate.
S-a constatat că în unele industrii, aceste deşeuri sînt îngropate sau deversate în rîuri.
Informations Chimie, nr.342, oct.1992, p.68

L.P.

Instalaţie de desalinare a apei de mare

Firma ABB din Emiratele Arabe Unite va construi o a doua uzină de desalinare a apei de mare la Al Tawila. Valoarea cotractului se ridică la 1,8 mrd.$ din care 975 mil.$ pentru ABB, restul revenind unor filiale ale acesteia. Această staţie reprezintă a doua fază a proiectului de desalinare de la Al Tawila, al cărui cost global la termen (anul 2000) se va apropia de 3,8 mrd.$. Staţia, a cărei construcţie va fi asigurată de firma Iritecna, filială a grupului italian IRI, va permite producerea suplimentară a 345 mil.l apă dulce pe zi şi 732 MW electricitate. In total, la Al Tawila se vor produce 454 mil.l/zi apă şi 1000 MW. Punerea în funcţiune a staţiei este prevăzută pentru 1994.
Informations Chimie, nr.342, oct.1992, p.70

L.P.

Creşterea vînzărilor de polietilentereftalat (PET) în Mexic

Pentru a putea acoperi vînzările de PET în Mexic, firma Hoechst Celanese, Packaging Resines Business Unit, va dubla producţia la instalaţia sa de la Queretaro.
Iniţial prevăzută cu o capacitate de 31 500 t/an, ulterior s-a stabilit la 56 000 t/an. Această creştere se datorează parţial introducerii în 1991 în Mexic, prin distribuitorii de băuturi, a buteliilor din PET de 1,5 l.
Acest proiect face parte dintr-un program în valoare de 100 mil.$ anunţat de firma Hoechst North America pentru extinderea capacităţiide PET la peste 225 000 t/an pînă în 1995. Prima fază cuprinde de asemenea punerea în funcţiune în 1993 a unor instalaţii cu capacitate totală de 58 500 t/an la Spartanburg (Carolina de Sud), la Greer (Carolina de Sud) şi la Salisbury (Carolina de Nord).
Informations Chimie, nr.342, oct.1992, p.71

L.P.

Obţinerea amoniacului şi ureei din cărbune în China

Pe baza procedeului Texaco, prin gazeificarea cărbunelui va fi pusă în funcţiune în China, la Xian, o instalaţie de amoniac şi uree care va intra în funcţiune în anul 1996. Se vor gazeifica 1 500 t/zi cărbune pentru a se produce 300 000 t/an amoniac şi 52 000 t/an uree. In total, Texaco a obţinut opt contracte în China pentru procedeul său, prima instalaţie fiind pusă în funcţiune în 1987. Această nouă instalaţie construită într-o regiune destinată agriculturii, va permite reducerea sensibilă a importului de îngrăşăminte.
Informations Chimie, nr.342, oct.1992, p.72

L.P.

Micşorarea cererii de produse petrochimice în Japonia

Datorită micşorării cererii de produse petrochimice în Japonia, trei companii au hotărît reducerea producţiei. Astfel, firma Mitsui prevede oprirea pentru trei luni a producţiei instalaţiei de etilenă cu o capacitate de 92 000 t/an, situată la Iwakuni. Firma Ukishima Petrochemicals, societate mixtă între Mitsui şi Nippon Petrochemicals, a redus cu 20 % producţia de etilenă după începerea acesteia în luna mai 1992 în două instalaţii.
De asemenea, Idemitsu a redus cu 10-15% producţia de polipropilenă şi cu 20-30% de polistiren, în mai şi respectiv iunie 1992.
Informations Chimie, nr.342, oct.1992, p.72

L.P.

Informaţii tehnico-ştiiţifice

Perfecţionari în domenlul procedeelor termice pe plan mondial

În prezent cea mai mare parte a sintezelor produselor chimice de mic tonaj se realizează în reactoare sau autoclave cu un volum de 1 pînă la 30 m^3, care permit reacţii, distilări, evaporări şi necesită să fie încălzite, apoi răcite în cursul ciclului de elaborare a produsului.
Procedeele tradiţionale utilizate pînă în prezent sînt: sistemul cu trei fluide şi cel cu un fluid organic purtător de căldură.
a. Procedeul cu trei fluide: vapori de apă /apă /saramură
Procedeul este perfect adaptat la necesităţi în ceea ce priveşte dinamica de tansfer, conferindu-i cei mai buni coeficienţi de transfer posibili şi permite atingerea celei mai mari viteze de încălzire şi de răcire, utilizînd apă ca vector purtător de căldură. Sistemul are însă o serie de inconveniente: contaminare interfluid; este necesară evacuarea şi curăţirea; coroziunea învelişului dublu (datorită saramurii); domeniu de funcţionare limitat.
b. Procedeul cu fluid organic purtător de căldură
Acesta constă în utilizarea unui fluid unic care asigură atît încălzirea cît şi răcirea. Fluidele folosite sînt uleiuri minerale sau de sinteză. Acestea sînt utilizate pentru încălzire şi răcire, fără presiune, într-un interval de temperatură cuprins între -20^{0}C şi +40^{0}C, în funcţie de caracteristicile acestora. Alegerea fluidelor este impusă de exigenţele temperaturii şi/sau de considerente în legătură cu incompatibilitatea dintre apă şi produsele tratate. Şi în acest procedeu apar o serie de inconveniente: transfer termic mediocru şi dependent de temperatură; dificultăţi în utilizare (fluid uneori toxic, în general imflamabil şi vîscos la rece).
În toate cazurile, instalaţiile, care utilizează fluide organice, trebuie să fie antideflagrante.
În prezent sînt dezvoltate două noi procedee electrice pentru încălzirea/răcirea reactoarelor din chimia fină.
1. Procedeul indirect cu fluid unic
La reactorul tradiţional se adaugă o buclă descentralizată echipată cu un generator electrotehnic şi este totodată în legătură cu reţele reci şi foarte reci, care pot fi simple sau cu "flux dublu" (cu răcire prin circularea fluidului în generator).
Temperatura de lucru variază între -20^0 C şi 170^0 C.
Acest fluid lichid unic încălzeşte sau răceşte reactorul cît timp parcurge învelişul sau carcasa.
Fluidul unic utilizat în prezent este un amestec apă/ etilenglicol (sau propilenglicol în cazul exigenţelor în alimentare) în proporţii aproape egale.
Bucla trebuie să suporte o presiune de 6 bar pentru a putea menţine fluidul în fază lichidă.
Generatorul cu" flux dublu" este echipat cu tuburi rezistente la flux termic înalt. Tehnologia acestor elemente de încălzire a rezultat din realizarea simulatoarelor de combustibil nuclear, care au atins performanţe deosebit de înalte (încălzirea fluidelor la peste 1000^0 C cu flux termic de peste 250 W/cm^2).
În afara aportului de căldură, fluxul dublu realizează, în aceeaşi măsură, răcirea (+20^{0}C) fluidului din bucla descentralizată.
Dacă se doreşte reîncălzirea reactorului pentru o nouă sinteză este suficient să se redeschidă bucla şi să se pună în stare de funcţionare din nou fluxul dublu din generatorul de căldură.
Procedeul Monofluid, deosebit de flexibil, al firmei EGC este deja în curs de utilizare la un important număr de societăţi, în special din domeniul chimiei fine (industria farmaceutică şi altele) printre care mai importante sînt: Roussel Uclaf, Neuville-sur-Saône, Synken - grupul Fournier, Chenove; Finorga -grupul Synthélabo, Chasse-sur Rhône; Hoffmann- La Roche, Village-Neuf etc.
Faţă de sistemul tradiţional cu trei fluide, procedeul cu fluid unic suprimă riscurile legate de amestec (diluţie, pierdere de produs prin reţeaua de apă de răcire şi pierderea de energie). În plus elimină fenomenul de coroziune la nivelul învelişului dublu.
De asemenea se elimină pierderea de timp prin schimbarea fluidului. Încălzirea în buclă descentralizată, asigurată de generatorul de energie electrică, se adaptează la o temperatură dependentă de cererea fixată în funcţie de produs, astfel puterea de încălzire poate fi conservată pentru toate nivelele de temperaturi.
În raport cu fluidele organice, purtătoare de căldură, utilizate în procedeele tradiţionale, fluidul unic autorizează dinamici de transfer mai rapide datorită deosebitei conductibilităţi termice a amestecului şi datorită căldurii sale masice înalte, permiţînd reducerea sensibilă a diametrului în sistemul de canalizare. Stabil în timp, acest amestec nu prezintă agresivitate faţă de materialele curente, în special faţă de elastomerii utilizaţi pentru îmbinările de etanşeizare. Un alt avantaj este că fluidul unic, prin concepţia sa este un sistem complet automatizat.
De asemenea poate fi utilizat într-o gama largă de reactoare existente, funcţionînd la temperaturi sub 170^{0}C şi necesitînd o răcire performantă.
2. Procedeul direct, în reactoare cu inducţie.
Evoluţia tehnologiilor din ultimii ani a permis realizarea reactoarelor încăzite prin inducţie electrică, prin procedeu deosebit de eficient şi cu bune rezultate şi în industria chimică.
Principiul încălzirii prin inducţie a reactoarelor chimice constă din dispunerea în jurul unui reactor cu pereţi metalici, a unui manşon prin care trece curent alternativ (la frecvenţa reţelei sau la o frecvenţă medie), care serveşte ca inductor.

Aceasta generează în peretele reactorului curenţi Foucault, care produc căldura prin efectul Joule.
Societatea Kestner este cea care a relansat interesul pentru această tehnologie, realizînd reactoarele din oţel placat cu inox încălzite prin inducţie şi răcite prin exterior printr-un procedeu original, care constă în circularea fluidului de răcire între mase metalice în care sînt produşi curenţii induşi. În 1988, firmele De Dietrich şi Kestner au construit primul reactor emailat încălzit prin inducţie în colaborare cu EDF.In 1989, SGD-CIRP a relizat un reactor cu inducţie (12 m^3, 1000 kW) din inox, echipat cu un sistem de răcire exterioară. Grupul SGD a fost urmat în această direcţie pe de o parte de SNPE Ingénierie asociată cu SCLEX şi Lescaut, pe de altă parte de De Dietrich care, la sfîrşitul anului 1990, au hotărît să dezvolte, în colaborare cu EDF, o gamă de reactoare cu inducţie, pornind de la reactoarele din oţel emailat şi cu semi-carcasă standard.
Avantajele reactoarelor cu inducţie sînt următoarele: au un flux termic, care poate depăşi 150 kW/m^2; toate nivelele de temperaturi, utile chimiştilor, sînt cercetate de la -20^0C pînă la $+ 350^0C$; răcirea se realizează în exterior pe toată suprafaţa reactorului prin utilizarea unui fluid apos; suprafaţa interioară poate fi emailată perfect (dacă există condiţii); reactorul cu inducţie se poate utiliza în atmosfere explozive, deoarece reactorul prin concepţia sa este dintr-un material antideflagrant (ADE); elimină riscurile supraîncălzirii produsului tratat; prin principiile sale, reactorul cu inducţie foloseşte o tehnică descentralizată, de unde autonomia sa de funcţionare.
Investiţiile necesare pentru aceste reactoare au scăzut sensibil ţinînd seama de evoluţia tehnologiilor în legătură cu inducţia (adaptarea frecvenţei medii asupra recipienţilor emailaţi la firma De Dietrich). Reactoarele chimice cu inducţie sînt în principal utilizate pentru:
- fabricarea răşinilor, vopselelor şi lacurilor;
- fabricarea adezivilor, produselor de etanşeizare şi a acoperirilor speciale;
- industria petrolieră şi chimică: încălzirea rezervoarelor de depozitare, autoclavelor, purificarea acidului sulfuric;
- industria chimiei fine(în special farmaceutică)

Două instalaţii pilot sînt în prezent în funcţiune în industria chimică, care utilizează cele două tipuri de procedee electrice descrise şi anume platforma Cellier, care foloseşte procedeul Unicel şi Unite Mobile de Demonstration de Synthése Chimique (UMDSC) care este echipată cu un reactor cu inducţie. Ambele sînt montate pe sanie pentru a putea fi transportabile.

Informations Chimie, nr. 342, oct.1992, p.107

L.P.

O nouă tehnologie de obţinere a filamentelor polipropilenice

Compania Ems-Inventa AG, Doma,Ems, Elveţia, în cooperare cu " Institutul de Cercetări pentru fibre chimice - SVIT" din Cehoslovacia, au dezvoltat un nou procedeu pentru obţinerea filamentelor polipropilenice.
Pe bază de know-how de la SVIT producţia de fibre scurte, fire bicomponente şi filamente fine din polipropilenă a crescut în prezent la 68 mii t/an.
Firma Inventa oferă la cheie instalaţia completă pentru producerea fibrelor polipropilenice.
Totodată Ems Inventa oferă tehnologia completă incluzînd lucrările de inginerie pentru producerea firelor preorientate polipropilenice (POY).
Viteza de filare în noul procedeu este de 3500 m/min. Gama titrului (după tragere/texturare) se extinde de la 44 la 440 dtex, iar cea a firelor texturate în prezenţa aerului creşte pînă la 1000 dtex.
Ems Inventa oferă de asemenea informaţii în legătura cu fluxul tehnologic pentru producerea firelor polipropilenice plate POY şi pentru firele texturate. Produsele sînt obţinute fie prin fricţionare, fie prin procedeul de texturare cu aer. Firele POYPP sînt vopsite în preamestec.
Know-how include producerea concentratelor de coloranţi pentru peste 90 diferite nunaţe de culori.
Programul de inginerie al companiei Ems-Inventa include de asemenea filamente polipropilenice pentru aplicaţii tehnice, cît şi pentru microfilamente. Coeficientul de rezistenţă al filamentelor industriale va creşte pînă la 5,5 cN/dtex într-o gamă largă cuprinsă între 550 şi 2200 dtex.

Man-Made Fiber Year Book, 1992, p.58

L.P.

Un nou fluid termic purtător de căldură

Firma Bayer a dezvoltat un nou fluid sintetic purtător de căldură cu denumirea Diphyl THT (THT= terfenil parţial hidrogenat) utilizabil pentru transferul unei importante cantităţi de căldură în sistemele sub presiune atmosferică şi într-un domeniu de temperaturi cuprinse între 0 şi 345^0C. Structura polifenilenei, a cărei termostabilitate a fost dovedită, garantează o durată lungă de viaţă produsului, chiar la temperaturi înalte. Funcţionarea sub presiune atmosferică în fază lichidă asigură o securitate mărită şi o economie în ceea ce priveşte investiţia. Produsul Diphyl THT, care nu necesită sisteme de încălzire auxiliare, poate înlocui alţi agenţi purtători de căldură organici.

Informations Chimie, nr.342, oct.1992, p.81

L.P.

Dezvoltarea unor monomeri acrilici şi metacrilici pentru răşini fotoreticulabile

Firma Sartomer, filiala americană a firmei Total şi firma japoneză Nippon Kayaku au anunţat crearea unei societăţi mixte 50/50 denumită Kayaku Sartomer în vederea dezvoltării şi punerii pe piaţă a monomerilor acrilici şi metacrilici, care pot fi utilizaţi, în special, în fabricarea răşinilor fotoreticulabile sub acţiunea razelor

ultraviolete. Noua societate apreciază o cifră de afaceri inițială de 500 mil.yeni, care poate ajunge la 3 mrd. yeni după trei ani. Aceasta va fi aprovizionată de firma Nippon Kayaku, dar de asemenea de unitățile americane ale firmei Sartomer și de cele ale firmei franceze Cray Valley.
În Japonia, Nippon Kayaku va fi distribuitorul exclusiv. Este prevăzută construcția unei instalații în Asia de sud-est.

Informations Chimie, nr. 342, oct.1992, p.83

L.P.

Procedee electrotermice utilizate pentru protecția mediului înconjurător

Neemițînd nici gaze combustibile nici SO_2, procedeele electrotermice contribuie, în ceea ce privește protecția mediului înconjurător, la perfecționarea incontestabilă a procedeelor chimice. Utilizarea acestora permite totodată evitarea sau reducerea în mare măsură, a apelor de răcire și a saramurii reziduale, mai mult sau mai puțin poluante.
În același timp energia electrică este utilizată și drept agent de dezagregare a deșeurilor solide sau lichide, în special prin procedeele noi pe bază de plasmă sau cu arc alunecător.
De asemenea electricitatea intervine în procedeele de separare prin membrane, din ce în ce mai mult utilizate pentru depoluarea lichidelor și gazelor.
1. Procedeu de dezagregare a deșeurilor solide sau lichide
Patru societăți: Rhône-Poulenc, Spie Batignalles, Ciments Lafarge și Electricité de France s-au reunit formînd societatea Gie Incidis, în vederea construirii și experimentării unei instalații semiindustriale pentru dezagregarea deșeurilor solide toxice, utilizînd plasmă pentru a verifica fezabilitatea tehnică a acestora la un cost competitiv. Instalația a costat 22 mil. franci și a fost dimensionată pentru dezagregarea a 200 kg/h reziduuri solide, condiționate în butoaie metalice de 220 l din material plastic sau carton.
Procedeul Incidis are următoarele avantaje:
- evită manipularea deșeurilor;
- realizează o alimentare continuă și controlată a produselor;
- optimizează contactul plasmă/deșeu ;
- evită recombinarea subproduselor.
Sînt necesare mai multe faze de tratare: sfărîmarea, tăierea în două faze pentru reducerea granulometriei produsului la o dimensiune maximală de ordinul 20 mm. Materialul este transferat într-un injector cu ajutorul unei pompe cu piston pentru a fi transformat în pastă. Produsul păstos este trecut într-un creuzet special denumit "injector".
Plasma de aer este generată printr-o flacără în arc, suflată "aerospațial", cu o putere ajustabilă între 150 și 800 kW, funcție de materialul tratat și este pusă în contact cu deșeul. Instantaneu temperatura crește și arde deșeul. Materiile organice sînt atunci transformate în produse elementare (C, CH_4, HCl, H etc) și materiile anorganice (fier, săruri metalice etc) se topesc și se scurg în cuptorul rotativ. Solidele în topitură traversează cuptorul cu un timp de staționare reglabil între 20-90 min la o temperatură între 1400^0 C și 1600^0C pentru a se asigura eliminarea totală a materiilor organice. La extremitatea cuptorului, solidele cad în apa aflată într-un extractor de cenușă, apoi în containere speciale pentru control și sînt evacuate. Gazele sînt puse în contact cu o anumită cantitate de aer și apă care permit transformarea compușilor cu carbon în CO, CO_2, în vederea menținerii unei atmosfere reducătoare. În acest scop raportul CO/CO_2 este controlat în permanență în cuptorul rulant, prin calcul, pornind de la compoziția fumului. Intr-o cameră de postcombustie, gazele sînt menținute timp de peste 2 s la 1200^0 C prin arderea gazelor reducătoare în prezența unui exces de aer.
Răcirea fumului se efectuează într-un răcitor din grafit, unde contactul direct dintre gaz și apă conduce la scăderea temperaturii pînă la 80^0 C. Această răcire bruscă are ca obiect menținerea clorului format în creuzet. Răcirea este reglată pentru a produce acid clorhidric 5%, care poate fi reutilizat în alt procedeu de fabricare. Acidul rezidual conținut în fum este absorbit prin spălare cu apă într-o instalație separată. Un dispozitiv special de analiză și de calcul permite cunoașterea în orice moment a compoziției fumului produs în instalație.
Au fost studiate două produse organice clorurate: hexaclorciclohexan și pentaclorfenol.
Experimentările, care s-au terminat în ianuarie 1992, au demonstrat valabilitatea procedeului din punct de vedere tehnic și economic și anume: gradul de dezagregare peste 99,999%, calitatea combustiei peste 99,999%, concentrația în NOx în fum de ordinul 50 ppm, investiții pentru o instalație de 1t/h 80 mil.franci, costul exploatării mai mic de 4 mii franci/t pentru o instalație de 1t/h
2. Procedeele de separare prin memebrană.
Dintre toate procedeele de separare prin membrane vor fi menționate cele utilizate pentru depoluarea lichidelor și gazelor și anume: osmoza inversă, ultrafiltrarea, microfiltrarea tangențială, tehnici care sînt clasificate în ordinea dimensiunii moleculelor și a particulelor, pe care le reține (praguri de fragmente):
- mai mic de 20 A: osmoză inversă;
- între 500 și 2000 A: ultrafiltrare;
- peste 0,2 : microfiltrare.
În afară de acestea, care sînt utilizate de mai mulți ani, o tehnică mai nouă, dar utilizată la scară industrială, este pervaporizarea.
Procedeele de pervaporizare permit recuperarea solvenților sau a amestecului de solvenți. Există un larg domeniu de utilizare în condiții economice.
3. Tratarea gazelor
a. Procedeul cu arc alunecător
La universitatea din Orléans a fost realizat un reactor,

care utilizează tehnica " arcului alunecător". Acest sistem constă în generarea unui arc electric între doi sau trei electrozi divergenţi.
Arcul electric începe să se formeze în partea unde electrozii sînt mai apropiaţi, apoi alunecă de-a lungul acestuia, la o oarecare distanţă, care depinde de caracteristicile electrice şi de geometria sistemului. Atunci se reformează descărcarea electrică imediat la punctul iniţial.
Un reactor cu arc alunecător funcţionează fie la presiunea atmosferică, fie la o presiune mult mai înaltă, cu un număr de tipuri de gaze (Ar, O_2, CO_2, CH_4, aer...).
Au fost testate mai multe aplicaţii în reactoare la scară industrială, debitul de gaze putînd să meargă pînă la 120 m^3/h, (exemplu: în reacţiile chimice, disocierea sau descompunerea moleculelor gazoase, distrugerea vaporilor de solvenţi din aer etc).
Experienţele cu aer conţinînd aproximativ 200 ppm xilen, au demonstrat că pentru a obţine o concentraţie de 50 ppm de xilen în aer, consumul energetic este mai mic de 0,1 kWh/Nm^3. Este în curs de construcţie o instalaţie "pilot industrial" cu o putere de 250 kW, în cooperare cu societatea GMM Industries de Gien (Loiret).Dispunînd (în circuitul de recirculare a aerului) de o unitate de uscare a vopselei de automobil, se elimină vaporii de solvenţi fără mărirea importantă a temperaturii, în timp ce, în mod tradiţional, această operaţiune necesită încălzirea aerului poluat la o temperatură de 850^0 C cu ajutorul arzătoarelor de gaze.
b. Procedeul prin penetraţia gazelor
În acest procedeu fluidele tratate sînt exclusiv gaze. Transferul se realizează traversînd membrane dense, prin dizolvarea şi difuzia gazului sub formă moleculară utilizînd un gradient de presiune generat printr-un compresor.
Prin analogie, se poate considera că penetraţia gazoasă este "osmoza inversă" a gazelor, cu toate că fenomenul de presiune osmotică este absent.
Termenul de separare este în acest caz mai puţin potrivit faţă de termenul de îmbogăţire. Selecţia se efectuează între gaze "rapide" şi "lente", filtratul îmbogăţindu-se în gaze rapide în funcţie de concentraţie.
Gazele, care urmează să fie tratate, pot fi clasificate astfel: gaze" rapide" (vapori de apă, hidrogen, heliu, hidrogen sulfurat, dioxid de carbon, metan şi hidrocarburi, azot).
Eficienţa separării apare utilizînd membrane asimetrice. Stratul activ al membranelor este constituit din polimeri organici diverşi: cauciuc siliconic, esteri celulozici, PVC, policondensate aromatice etc. Suportul poros este un compus polisulfonat.
Domeniile de utilizare ale acestui procedeu sînt următoarele: producerea azotului din aerul atmosferic, recuperarea hidrogenului din efluenţii gazoşi din rafinării şi din instalaţiile de amoniac, controlul atmosferei din spaţiile de depozitare, producerea heliului, epurarea biogazului.
Procedeul este concurent cu distilarea şi cu procedeele criogenice şi are avantaje (cînd poate fi aplicat), de a utiliza gaze în condiţiile, în care acestea sînt disponibile (de presiune şi temperatură). Utilizarea acestuia este foarte simplă: în afară de compresor(cînd este necesar), toate celealte elemente sînt statice. Intervine numai o vană de reglare a presiunii. Nu necesită o perioadă lungă de reglare ca în cazul coloanei de distilare. De asemenea durata de viaţă a membranei este lungă(5 ani). Perspectivele acestui procedeu sînt considerabile. Astfel, pînă în anul 2000, aproximativ 30% din piaţa mondială de azot (în prezent de 10 mrd. m^3/an) vor fi furnizate prin instalaţii necriogenice, în special cu membrane. În legătură cu aceasta va apare o importantă piaţa a echipamentelor speciale constituite din mici instalaţii de separare, vîndute direct utilizatorului, ca de exemplu: generatoare de azot pentru crearea inerţiei în rezervoarele de carburanţi pentru avioane militare, în transportul produselor perisabile (fructe, flori) pe vapoare, generatoare de laborator, instalaţii pentru protecţia băilor de developare foto etc. De asemenea se poate menţiona utilizarea membranelor pentru alte gaze şi înainte de toate a hidrogenului al cărui necesar în rafinării creşte mereu o dată cu noile legislaţii din ce în ce mai restrictive asupra conţinutului de sulf al combustibilului şi al carburanţilor.
Pe termen mai lung se vor deschide noi pieţe pentru tehnologia cu membrane ca de exemplu: dezacidifierea şi desulfurarea gazelor naturale (cu condiţia de a găsi membrane rezistente la H_2S) sau la recuperarea CO_2 din gazele de ardere. Toţi producătorii de gaze industriale investesc masiv în aceste tehnologii, fie singuri (de exemplu Union Carbide Industrial Gases - în prezent denumită Praxair), fie în colaborare sau schimb de experienţă.

Informations Chimie, nr. 342, oct.1992, p.106

L.P.

Dezvoltări în domeniul electrochimiei

Pentru o serie de metale (aluminiu, magneziu, metale alcaline şi alcalino-pămîntoase, cupru etc) şi de metaloizi sau derivaţi ai acestora (clor, cloraţi, brom) electroliza constituie singura (sau principala) metodă industrială de obţinere.
I. *In chimia organică*, electroliza constituie, într-o serie de cazuri, o metodă de acces deosebit de performantă, uneori utilizată la scară mare. In acest caz sînt înlocuiţi reactivii de oxidoreducere clasici printr-un electrod capabil de a ceda electroni compusului, care trebuie redus (electrod negativ-catod) sau de a primi electroni de la compusul, care se oxidează (electrod pozitiv-anod). Potenţialul electric al acestui electrod reglează puterea reducătoare sau oxidativă. În chimia organică, pentru a reduce (a oxida) o funcţie în prezenţa altor funcţii fragile, sau a opri o reducere (oxidare) la un stadiu intermediar, trebuie utilizat un agent de reducere (oxidare) corespunzător în ceea ce priveşte forţa sa. In electrochimie puterea de reducere (oxidare) a

electrodului poate fi fixată uşor prin reglajul potenţialului.
Reactivii redox, foarte puternici, sînt în general foarte periculoşi, corozivi, uneori instabili, adesea poluanţi şi costisitori.
Electrochimia poate evita manipularea, depozitarea şi transportul compuşilor foarte reactivi şi periculoşi, producîndu-i "in situ" (de exemplu fluor, clor, brom etc). În electrochimie operîndu-se adesea la presiune atmosferică, la temperaturi moderate, automatizarea este comodă; cînd se doreşte se opreşte reacţia întrerupînd curentul. Contrar părerilor foarte răspîndite, procedeele electrochimice au perspective mai bune în comparaţie cu cele pe bază de reactivi redox.
Pe de altă parte, constructorii de celule electrochimice fac eforturi de a produce la scară industrială materialele lor; aceasta va permite reducerea costului investiţiilor pentru aceste instalaţii. Diversele avantaje ale electrochimiei în sinteza organică vor trebui să facă obiectul preocupărilor în industria chimică europeană, care se concentrează din ce în ce mai mult pe fabricarea produselor cu o foarte mare valoare adăugată, care necesită utilizarea tehnicilor celor mai performante.
Principalele instalaţii de electrosinteză organică sînt următoarele: adiponitril (S.U.A., Europa, Japonia), 300 mii t/an, tetraetilplumb (firma Nalco Chemical, S.U.A.) 18 mii t/an, antrachinonă (BASF, Hoechst şi LB Holliday) precum şi piperidină, triflorură de azot, gluconat şi lactobionat de calciu.
Există numeroase instalaţii mici la scara producerii unor produse din chimia fină. Astfel fabricarea cisteinei de către o serie de societăţi pe plan mondial, printre care societatea Isochem la Pithiviers, Franţa. Există o serie de dezvoltări în domeniul obţinerii intermediarilor pentru fabricarea produselor farmaceutice şi pesticidelor.
Sînt în cercetare tehnologii specifice, care se demarchează de concepţiile celulelor electrolizoarelor tradiţionale; acestea vor autoriza crearea unei chimii originale. Un exemplu este celula "taille-crayon" dezvoltată de firma Société Nationale des Poudres et Explosifs (SNPE). Această firmă a realizat un electrolizor specific "taille-crayon". Această nouă tehnologie este caracterizată prin: consum energetic mic (electrozi foarte apropiaţi), distanţa dintre electrozi este constantă; utilizarea unor electrozi din metal masiv uşor de înlocuit; o evacuare eficientă a căldurii; posibilitatea utilizării reactivilor gazoşi sub presiune. Procedeul va putea fi folosit în următoarele domenii: electrocarboxilări (formarea acizilor); reacţii între derivaţii halogenaţi şi cetone; reacţii de tip Reformatsky; sinteza cetonelor.
II. *În electrodializă*- procedeu care permite, sub influenţa unui cîmp electric continuu, extragerea prin migrare trecînd prin membrane schimbătoare de ioni a speciilor ionizate minerale sau organice, continuu într-o soluţie apoasă. Pentru aceasta au fost dezvoltate noi membrane denumite bipolare. Acestea sînt constituite dintr-o faţă permeabilă pentru anioni şi cealaltă faţă permeabilă pentu cationi, permiţînd astfel realizarea noilor configuraţii de modul pentru electrodializă.
Membranele bipolare efectuează disocierea apei în prezenţa unui cîmp electric. Principala utilizare a electrodializei constă în tratarea saramurii, tratarea apelor uzate din fabricile de hîrtie, tratarea băilor de galvanoplastie, regenerarea unui efluent salin, etc.
III. *Electroliza cu membrane* este un procedeu, care combină efectele electrodializei şi electrolizei. La migrarea ionilor în trecerea printr-o membrană selectivă (anionică şi/sau cationică) sub efectul unui cîmp electric, se adaugă reacţii de oxidare şi de reducere la nivelul electrozilor. Dacă electrodializa este, în primul rînd, un procedeu de reconcentrare, electroliza cu membrană poate permite, din acţiunea produsului supus electrolizei, eliminarea sau generarea diferitelor produse. Cea mai cunoscută utilizare este producerea clorului şi a sodei. Alte utilizări sînt la nivel de instalaţie pilot.
IV. *Ozonul* este un oxidant chimic puternic, putînd să distrugă un număr mare de compuşi oxidabili prezenţi în apele reziduale. Se adaugă efectele bactericide şi antivirale ale acestui gaz. Ozonul este, în general, format prin descărcări - efect Corona - între doi electrozi într-un curent de oxigen sau aer. Se pot atinge concentraţii de peste 100 g ozon/Nm^3 oxigen şi de aproximativ 30 g ozon/Nm^3 aer.
Procedeele de depoluare, care utilizează ozon, sînt numeroase, dintre acestea se menţionează:
- tratarea apelor reziduale (care conţin cianuri, coloranţi, compuşi aromatici şi alifatici, hidrocarburi clorurate etc), cu ozon/UV ceea ce permite aducerea nivelului de oxigen şi de hidrocarburi halogenate la valori inferioare celor cerute prin norme;
- eliminarea compuşilor organici volatili, ca de exemplu tricloretilenă, tetracloretilena, tetraclorură de carbon, cloroform.
V. *Electrodepunerea*. Acest procedeu reprezintă o tehnică avansată în tratarea efluenţilor, care conţin metale grele (Cd, Cr, Zn, Ni, Cu, Hg...) sau metale preţioase (Au, Ag, Pd). Metalul depus la catod poate fi uşor recuperat, purificat şi recirculat. Electroliza se realizează între doi electrozi, care schimbă acelaşi număr de electroni. La catod ionul metalic se reduce pentru a da metalul corespunzător.
Sînt prevăzute diferite aplicaţii ale acestui procedeu, majoritatea în domeniul tratării suprafeţelor, de exemplu recuperarea metalelor prin spălare statică. Acest procedeu poate fi deja utilizat la scară industrială. Costul energetic este în funcţie de stadiul iniţial al soluţiei şi de concentraţia finală vizată. Dacă se ia ca exemplu tratarea unei soluţii slab concentrată (ex. 60 mg/l pentru a fi adusă la 2 mg/l) consumul este de ~ 3 KWh/m^3. În cazul tratării prin "spălare statică" de tip " baie moartă" unde soluţia este foarte concentată, consumul energetic este net inferior.

Informations Chimie, nr. 342, oct. 1992, p.116

L.P.

cronică

AL VIII-LEA SIMPOZION INTERNAŢIONAL DE USCARE IDS'92 - MONTREAL-CANADA , 2-5 AUGUST 1992

Simpozionul Internaţional de Uscare - IDS'92 s-a desfăşurat la Montreal-Canada în perioada 2-5 August 1992. Această manifestare ştiinţifică a fost iniţiată de prof A S Mujumdar de la Mc Gill University - Montreal, Canada, în anul 1978, iar prin periodicitatea bienală a conferit uscării importanţa deosebită în ansamblul operaţiilor unitare.

Peste 300 de persoane din circa 40 de ţări au participat la lucrări şi dezbateri pe tema cercetării şi dezvoltării operaţiei de uscare a materialelor şi a uscătoarelor.

La Simpozionul IDS'92 s-a observat că numărul total de ţări implicate aproape s-a triplat, numărul lucrărilor a crescut de la 101 în 1978, la 190 în 1992, evidenţiindu-se şi dezvoltarea unei colaborări internaţionale prin existenţa lucrărilor multinaţionale prezentate. România a fost prezentă la sesiunea IDS cu lucrări, începînd cu anul 1980.

IDS a devenit un real forum al schimbului de idei ştiinţific şi tehnic asupra uscării materialelor, între participanţii din universităţi, institute de cercetare şi industrie.

La sesiunea din 1992 au fost prezentate 190 de lucrări în 16 secţiuni astfel : fundamente; uscare produse alimentare; uscare spray, uscarea particulelor solide; materiale noi; sisteme industriale de uscare; uscarea hîrtiei; tehnici noi de uscare; uscare dielectrică; uscare în infraroşu; uscare solară; desecare netermică; modelarea şi simularea uscătoarelor; uscarea produselor agricole; uscarea lemnului; combinate.

Lucrările s-au referit la rezultatele cercetărilor experimentale, teoretice, ale modelării fizice şi matematice a operaţiei de uscare şi a fenomenelor de transfer de impuls, energie şi masă care guvernează procesul şi operarea utilajelor, precum şi tendinţele ferme de dezvoltare industrială.

O clasificare a cercetărilor prezentate poate fi făcută în funcţie de :

- modalitatea de cercetare : general, fundamental, experimental, tehnic, modelare, simulare;
- subiecte : proprietăţi termodinamice de echilibru, proprietăţi de transport - coeficienţi de difuziune, cinetica uscării, curbele de uscare, profile interne de temperatură şi concentraţie, sistemul - uscător sau uscător şi mediu, energie, calitatea produsului;
- forma materialului supus uscării : picături, filme, paste, gel, suspensii, granule şi particule solide, solide poroase şi medii poroase neconsolidate, solide neporoase.
- natura materialului : chimicale, minerale, sticlă, materiale de construcţie, ceramică, produse farmaceutice, produse agricole, bioproduse, produse alimentare procesate şi neprocesate, lemn, hîrtie, polimeri naturali şi artificiali, textile;
- forma uscătoarelor : statice, cvasistatice, cu benzi, cu jet, cu strat fix, rotative, cu strat străpuns, cu strat fluidizat şi/sau vibrat, pneumatic, cu pulverizare, de contact, fără aport de căldură;
- sursa de energie : aer în convecţie, gaz inert în convecţie, vapori supraîncălziţi, vid, radiaţii infraroşii şi ultraviolete, microunde, frecvenţe radio, alte cîmpuri energetice-acustic, electric, plasmă.

Progrese deosebite s-au realizat în următoarele domenii : dinamica materialului supus uscării, transferul de proprietate (impuls, energie, masă) fluid-particule solide, transfer particulă-particulă, mecanisme interne de transport al căldurii şi masei, interacţiune uscare-mediu înconjurător, interacţiune uscare-calitatea produsului, tehnici intensive şi combinate de uscare, tipuri noi de uscătoare.

Lucrările IDS'92 au fost publicate în volumul Drying'92, Part A, B, Editura Elsevier, ISBN 0-444-89393--8, 1953 pagini.

Următorul Congres internaţional IDS'92 va avea loc la Gold Coast, Australia, 1-4 august 1994, sub următoarea conducere :

IDS CHAIRMAN
Arun S.Mujumdar
Dept.of Chemical Engineering
Mc Gill University
3480 University St., Montreal
Quebec, Canada, H3A 2A 7
Tel : (514) 398-4273
Telecopy : (514) 398-6678

LOCAL CHAIRMAN
Victor Rudolph
Dept.of Chemical Engineering
St.Lucia, Brisbane
University of Queensland
Old 4072, Australia
Tel : 61-7-365-4263
Fax : 61-7-365-4199

Rezumatele lucrărilor, în trei exemplare, sînt acceptate pînă la 1 Decembrie 1993 la IDS Chairman.

Gheorghiţa JINESCU

DOCUMENTARE

CHIMIE FIZICĂ

O nouă metodă de sinteză a sitelor moleculare. Qisheng Huo şi Ruren Xu de la departamentul de chimie din Universitatea Jilin din China au elaborat o nouă sinteză pentru sitele moleculare prin încălzirea directă a amestecului reactiv la temperatură înaltă, ce simplifică metodele de sinteză. Sitele moleculare se utilizează pe scară largă drept catalizatori în multe reacţii. Sitele moleculare aluminofosfatice (APO-n) au structură cristalină microporoasă tridimensională, constînd din unităţile structurale tetraedrice alternative de PO_4 şi AlO_4. Metoda prezentă de preparare constă din cristalizarea hidrotermică a hidrogelului compus din oxizii de fosfor şi aluminiu (spre exemplu, acid fosforic şi hidroxid de aluminiu) şi baze organice (spre exemplu, ioni cuaternari de amoniu şi diferite amine). Astfel, APO-5 poate fi obţinută prin cristalizarea gelului reactiv de aluminofosfat în prezenţa unor amine primare, secundare, terţiare, ciclice, alcanolamine sau ioni cuaternari de amoniu la 150-200°C. Folosind o metodă alternativă, aceşti chimişti au sintetizat recent site moleculare aluminofosfatice, precum APO-5, APO-11 şi APO-21 din sisteme alcoolice. Huo şi Xu au obţinut APO-5 prin încălzirea directă a amestecului reactiv precursor la 600°C. Amestecul de reacţie folosit de către aceştia conţine acid fosforic, izopropoxid de aluminiu, trietilamină şi un solvent dintre di-, tri- sau tetraetilglicol.

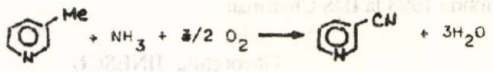
O metodă tipică implică următoarele etape: 1) formarea unei paste de izopropoxid de Al şi solvent; 2) amestecarea aminei cu pasta şi apoi adăugarea de H_3PO_4 la amestec; 3) încălzirea amestecului la temperatură înaltă pentru cîteva minute. Produsul s-a caracterizat prin difracţia razelor X.

Conform cu aceşti chimişti, această metodă este nu numai simplă, dar ea elimină separarea produsului de lichidul mumă. Mecanismul de formare a aluminofosfaţilor microporoşi la temperatură înaltă este studiat în prezent de către aceştia.

*** J. Sci. Ind. Res. 51, nr. 6, 1992, p.466

D.B.

Un nou catalizator pentru amonoxidarea 3-picolinei. Chimiştii indieni B.M.Reddy şi B. Monohar (Institutul Indian de Tehnologie Chimică, Hyderabad) au propus un nou catalizator, VPO/SiO_2, pentru amonoxidarea 3-picolinei la nicotinonitril.



În acest caz nu numai conversia este mare, ci şi selectivitatea. Amonoxidarea 3-picolinei la nicotinonitril s-a realizat de către mai mulţi chimişti incluzînd şi grupul lui Reddy, în prezenţa catalizatorilor pe bază de pentoxid de vanadiu suportat, promotat. Dar în toate aceste reacţii, conversia şi selectivitatea au fost limitate. Conversia şi selectivitatea în cazul catalizatorului convenţional MoO_3-V_2O_5/Al_2O_3 sînt de 68% şi respectiv 69%. Valorile corespunzătoare pentru catalizatorul VPO suportat pe SiO_2 sînt de 90% şi respectiv 93%, demostrînd că acesta este un catalizator eficient pentru transformarea 3-picolinei în nicotinonitril. Conform cu aceşti autori, creşterea activităţii catalizatorului de VPO/SiO_2 apare probabil ca urmare a creşterii ariei componentului activ de pe suprafaţa suportului.

Această presupunere se bazează pe absorbţia amoniacului şi pe rezultatele XRD. Ei cred că acest catalizator conţine un amestec de $(VO)_2P_2O_7(V^{4+})$ cristalizat cu o fază amorfă de $VPO(V^{5+})$ şi că ciclul redox dintre V^{4+} şi V^{5+} este responsabil de activitatea staţionară a catalizatorului.

*** J.Sci.Ind.Res., 51, nr.6, 1992, p.469

D.B.

Adsorbţia ionilor metalici pe răşini chelatice pe bază de chitosan foarte poroase poliaminate. Răşinile chelatice foarte poroase se fabrică din polizaharide naturale, spre exemplu chitosan. Capacitatea de adsorbţie se măreşte prin poliaminarea cu polietilenimină (M≅10000). Capacitatea de absorbţie este de 1-2 ori mai mare decît cea a răşinilor chelatice obţinute. Selectivitatea pentru absorbţia ionilor metalici pe răşină s-a determinat pentru un singur solut, la pH≅7.

Selectivitatea depinde de pH-ul soluţiei fiecărui metal. Ordinea ionilor metalici în funcţie de selectivitate este următoarea: Hg(II)>UO_2(II)>Cd(II)>Zn(II)>Cu(II)> Ni(II). Mg(II), Ca(II), Ga(III), As(III) şi Si(II) nu se absorb pe răşină complet. Izotermele de adsorbţie la echilibru pentru $HgCl_2$ s-au corelat cu ecuaţia Langmuir.

Capacitatea de saturaţie depinde de concentraţia de grupe aminice fixate pe răşină. Cînd HCl şi NaCl coexistă în soluţia de $HgCl_2$ şi concentraţiile lor sînt mai mici de 100 mol/m^3, capacitatea de saturaţie a $HgCl_2$ este puţin afectată de acestea. Cînd H_2SO_4 în concentraţie de 500 mol/m^3 coexistă în soluţia de $HgCl_2$, pH-ul foarte mic inhibă absorbţia Hg(II).

Aceasta înseamnă că $HgCl_2$ adsorbit pe rășină poate fi desorbit ușor folosindu-se o soluție apoasă de H_2SO_4 de concentrație 500 mol/m^3. Deci, rășinile pe bază de chitosan poliaminate cu polietilenimină se pot utiliza pentru separarea și recuperarea ionilor metalici. Concentrația grupelor aminice fixate pe rășină crește cu mărimea greutății moleculelor a polietileniminei introduse în interiorul particulelor de chitosan reticulate și foarte poroase.

Concentrația de polietilenimină este de 2260 mol/m^3 la o masă moleculară de 10000. S-a mai constatat că și B(III), Al(III), Ti(III), Sn(IV), Ba(II), Pb(II), La(III) și Ce(III) se adsorb semnificativ.

KAWAMURA, Y., ș.a., Ind.Eng.Chem.Res., 32, nr.2, 1993, p.386

D.B.

Electrochimia hidrazonelor. Sînt descrise studiile făcute în ultima decadă asupra reducerii electrochimice a hidrazonelor, aceasta făcîndu-se după un mecanism general similar cu cel propus de către Lund.

Cu toate acestea, primul transfer de $2e^-$ și $2H^+$ determină fie saturarea legăturii -C=N-, fie scindarea legăturii _N-N-. Din datele raportate rezultă că saturarea legăturii -C=N- sau scindarea legăturii -N-N-prin primul transfer de $2e^-$ și $2H^+$ depinde de natura moleculei.

In majoritatea cazurilor, produsul de reducere în urma primului transfer de $2e^-$ și $2H^+$ nu se poate izola și se susține un mecanism general de transfer a $4e^-$ și $4H^+$. Izolarea și caracterizarea intermediarilor (în unele cazuri) și a produselor folosind diferite metode indică cu claritate că derivații aminici sînt produsele finale de reducere.

Electrooxidarea hidrazonelor este relativ un nou domeniu de cercetare și studiile efectuate arată că hidrazonele pot suferi o oxidare electrochimică la diferiți electrozi solizi. Mecanismul diferit sugerat pentru oxidarea puternică arată că oxidarea electrochimică a acestor compuși poate apărea în reacția cu $1e^-$, $1H^+$ sau cu $2e^-$, $2H^+$, depinzînd de natura grupărilor prezente în molecula hidrazonei. Mecanismul propus pentru oxidare sugerează clar forma de radicali cationici prin pierderea unui electron. Prin pierderea unui proton, se formează radicali liberi, care suferă o serie de reacții. Totuși, sînt necesare cercetări mai elaborate în vederea înțelegerii oxidării acestei clase importante de compuși organici. In general, studiile electrochimice s-au făcut în sisteme apoase-neapoase, probabil datorită solubilității lor limitate în mediu apos. Cercetările efectuate în mediu apos tamponat cu fosfat vor fi cu siguranță mai valoroase în furnizarea de informații pentru sistemele biologice.

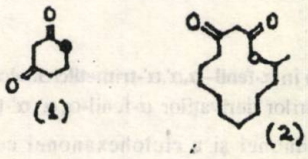
GOYAL, R.N., J.Sci.Ind.Res., 51, nr.12, 1992, p.948

D.B.

CHIMIE ORGANICĂ

Sinteza b-cetolactonelor prin ciclizarea dianionilor b-cetoesterici sau prin ciclizarea derivaților acidului lui Meldrum. S-au pus la punct două metode noi de sinteză a β-cetolactonelor macrociclice. Prima implică sinteza β-cetoesterilor ω-halogenați și o alchilare intramoleculară a dianionilor acestor compuși. Reacția se complică printr-o reacție de eliminare în sistemele cu cicluri mici sau medii și prin dificultățile la purificarea produselor finale. Totuși, este posibilă obținerea cu randamente modeste a β-cetolactonelor dorite. Se utilizează această metodă la sintetizarea β-hidroxilactonelor cu cicluri de 25 și 27 atomi, compuși ce fac parte din produsele contra termitelor. A doua metodă implică termoliza derivațiilor acilați ai acidului lui Meldrum și conduce direct la β-cetolactone.

Prin această metodă se obțin sisteme macrociclice cu randamente modeste și cu randament bun se obține 3-oxopentan 5-olid (1).



Spectrul RMN-^{1}H a β-cetolactonei macrociclice cu ciclul de 14 atomi (2) este complex și este interpretat în funcție de conformațiile multiple. Relația dintre spectrul RMN al compusului și temperatură este în acord cu controlul entropic, mai degrabă decît cu cel entalpic, de echilibru. Calculele de entropie sînt în acord cu acest model.

LERMER, L., ș.a., Can.J.Chem., 70, nr.5, 1992, p.1427

D.B.

Fulerene concatenate. Toți oamenii de știință din lume au arătat un interes deosebit față de proprietățile chimice și fizice ale C_{60} și ale altor fulerene anunțîndu-se sinteza acestor molecule uriașe.

Ultima noutate constă în faptul că radicalii alchil reacționează cu C_{60} formînd RC_{60} care se multiplică, rezultînd produși de tipul RnC_{60}. Anunțul a fost făcut de John R. Morton și Keith F. Preston de la Consiliul Național de Cercetare din Ottawa (Canada) și de Paul J. Krusio, Steve A. Hill și Ed. Wasseman de la E.I. din Pont de Nemours, Wilmington (S.U.A.). Acești chimiști au obținut radicali terț-butilici, izopropilici sau triclorometilici în soluție de C_{60}.

S-a constatat că radicalii se adiționează rapid la fulerene și formează radicali RC_{60}. Folosind RES, acești cercetători au observat că electronul neîmperechiat din radicalul RC_{60} nu este delocalizat în întreaga sferă

C_{60}. Mai degrabă, el este îngrădit în special la 5 atomi de carbon din două cicluri condensate de 6 atomi, la care se leagă gruparea alchilică. Aspectul remarcabil al spectrului RES al aducţiilor RC_{60} constă în creşterea intensităţii cu mărirea temperaturii, în contrast cu micşorarea obţişnuită a intensităţii. Spre exemplu, la un $(CH_3)_3CC_{60}$ în benzen, intensitatea spectrală creşte cu un ordin de mărime cînd temperatura se ridică de la 300K la 350K şi descreşte din nou, cînd temperatura se micşorează. Acest tip de dependenţă a temperaturii arată că aducţii radicalilor C_{60} se află în echilibru cu dimerii lor:

$RC_{60}C_{60}R \rightleftharpoons 2RC_{60}$

Aceşti cercetători au arătat că puterea legăturii dintre cele două jumătăţii de $RC_{60} \rightleftharpoons C_{60}R$ depinde foarte mult de radicalul adiţionat iniţial la C_{60}. Totuşi, această legătură trebuie să fie între atomii de carbon din apropierea celor de care sînt legate grupele alchilice. Pentru terţ-butil, puterea legăturii în dimer este de 22, 1kcal/mol, în timp ce pentru gruparea izopropilică, ea este mai puternică (35, 5 kcal/mol).

*** J.Sci.Ind.Res., 51, nr.12, 1992

D.B.

β–Enolizarea în α-fenil–α,α',α'-trimetilicloalcanonelor. In urma tratărilor derivaţilor α-fenil-α, α', α'-trimetilici ai ciclopentanonei şi a ciclohexanonei cu t-BuO^- /tBuOH/185°C, se observă o mărire a ciclului, care este iniţiată prin extragerea unui proton din poziţia din grupele α-metilenice. Această comportare diferă de la cea observată la derivaţii α, α'α'-trimetilici, care nu dau transpoziţii, dar este analoagă, cu comportarea unor cetone aciclice α-fenilice.

Totuşi, acest proces este reversibil în sistemele ciclice, dar este ireversibil în sistemele aciclice. Pentru toate aceste cetone substituite cu o grupă fenil în poziţia α, transpoziţia este în competiţie cu scindarea de tip Haller-Bauer. In sistemele ciclice, se observă un proces minor prin care o parte din produsul cu ciclu mărit este redus la alcoolul secundar corespunzător, dar nu s-a pus în evidenţă o transpoziţie cu formarea γ-enolatului, implicînd extragerea protonului fenilic, care este un proces minor în cazul sistemelor aciclice α-fenilice.

SIFTON, W., ş.a., Can.J.Chem., 70, nr.5, 1992, p.1274

D.B.

Sinteza norbornanului cu grupe funcţionale la capăt. 1-(3-Oxonorborn-1-il) etanonă şi 1-(3-oxonorborn -1-il)-2-propanonă. Tratarea acidului 2-norbornen 1-carboxilic (1) cu un echivalent de metil litiu în eter şi apoi cu un al doilea echivalent molar după diluarea cu tetrahidrofuran, conduce la (2-norbornen)$^{-1}$-il etanonă şi la urme de alcool terţiar. Reacţia compusului (1) cu acidul formic, urmată de hidroliză, conduce la un amestec în proporţie de 4:3 de acizi exo 3- şi exo-2-hidroxinorbornan-1-carboxilici (2 şi 3), în timp ce prin oximercurare urmată de o demercurare se obţine numai izomerul, acidului exo 3-hidroxinorbornan-1-carboxilic. Oxidarea compuşilor (2) şi (3) conduce, respectiv la acizii 3- şi 2-oxonorbornan-1-carboxilici. Prin oximercurarea - demercurarea 1-(2-norbornen-1-il) etanonei se formează exclusiv 1-(exo-3-hidroxinorborn-1-il) etanonă, care se obţine de asemenea, Prin tratarea compusului (2) cu metil litiu într-un mod analog cu cel prin care se transformă compusul (1) în 1-(norbornen-1-il) etanonă. Prin oxidarea 1-(exo-3-hidroxinorborn-1-il) etanonei se obţine 1-(3-oxonorborn-1-il) etanonă (4).

Dehidrobromurarea acidului exo-2-bromonorbornan-1-acetic şi deshidratarea derivaţilor acidului 2-hidroxi-norbornan-2-acetic conduce la derivaţi ai acidului 1-(norborn-2-iliden) acetic şi nu la derivaţi ai acidului 2-norbornen-1-acetic. prin tratarea exo 5-acetiloxi-norbornan-2-onei-cu bromoacetat de etil şi de zinc se produce exo-5-acetiloxi-2-hidroxinorbornan-exo şi endo-2-acetat de etil (5 şi 6). Prin reacţia produsului (5) cu acid bromhidric se furnizează iniţial endo-3-aciloxi-exo-6-bromonorbornan - 1-acetat de etil (7) care este transformat apoi într-un amestec format din produs (7) şi epimerul sau exo-3-acetiloxi. Hidrogenarea catalitică a acestui amestec determină formarea unui amestec de endo- şi exo-3-acetiloxinorbornan-1-acetat de etil. Prin hidroliza bazică a acestui amestec se formează un amestec de hidroxiacizi corespunzători; la pH=5, primul amestec se transformă lent în cel de al doilea amestec. Printr-o oxidare a amestecului de hidroxiacizi se obţine acidul 3-oxonorbornan-1-acetic.

Tratarea amestecului cu metil litiu, urmînd o metodă analoagă cu cea utilizată pentru acidul exo-3-hidroxinorbornan-1-carboxilic, furnizează un amestec de 1-(endo şi exo-3-hidroxinorborn-1-il) 2-propanonă care se poate oxida la 1-(3-oxonorborn-1-il) 2-propanonă.

Prin reacţia lactonei acidului exo-2-hidroxinorbornan-1-acetic cu metil litiu în eter se produce 1-(exo-2-hidroxinorborn-1-il) 2-propanonă, care prin oxidare conduce la izomerul 2-oxo al produsului 1-(3-oxonorborn-1-il)-2-propanonă.

YATES, P., MAGDY, KALDAS, Can.J.Chem., 70, nr.5, 1992, p.1492

D.B.

CHIMIE ANORGANICĂ

O metodă simplă de obţinere a alcoxisilanilor din silice. O echipă de chimişti alcătuită din Euchi Suzuki, Masahari Akiyama şi Yoshio Ono, de la Departamentul de Inginerie Chimică de la Institutul de Tehnologie din Tokio, Japonia, au raportat transformarea directă a silicei în alcoxisilani prin reacţii gaz-solid. Conform cu aceşti cercetători, silicagelul este transformat eficient în tetrametoxisilan cînd este tratat cu carbonat de dimetil gazos la 500-600K, în prezenţa unui hidroxid alcalin drept catalizator suportat pe silicagel reactiv:

$SiO_2 + 2(MeO)_2CO \longrightarrow Si(OMe)_4 + 2CO_2$

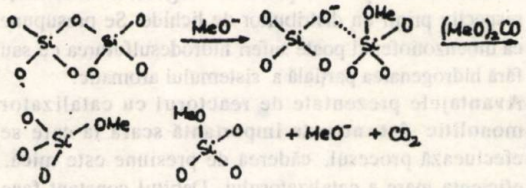
Intr-un experiment tipic, silicagelul (particule cu dimensiunea de 250-245 μm) s-a agitat împreună cu o soluţie apoasă de material catalitic (KOH, etc.) şi apoi

s-a uscat. Acest silicagel se încarcă cu catalizator şi constituie umplutura unui reactor în strat fix, care se încălzeşte la temperatura de reacţie. Timpul necesar pentru transformarea completă depinde de temperatura de reacţie. La 600K, se atinge conversia completă după 30min. Şi alţi hidroxizi alcalini în afara KOH pot fi de asemenea utilizaţi drept catalizatori.

În fiecare caz, transformarea silicagenului în tetrametoxisilan este completă. Hidroxizii de Rb şi Cs sînt la fel de eficienţi ca şi KOH; NaOH nu este la fel de eficient. Aceşti cercetători au sugerat de asemenea un mecanism posibil ce presupune scindarea legăturii Si-O-Si. Ei consideră că baza folosită drept catalizator acţionează ca un promotor în descompunerea carbonatului de dimetil, pentru a rezulta speciile reactive intermediare, MeO^-·

$$(MeO)_2Co + B \rightarrow MeO^- + MeB + CO_2$$

Anionii metoxi atacă şi scindează legăturile Si-O-Si de pe suprafaţa de silice. Carbonatul de dimetil serveşte de asemenea ca agent de metilare, conducînd la formarea tetrametoxisilanului.



Conform cu aceşti cercetători, carbonatul de dimetil reacţionează de asemenea cu silicea, în acest caz conversia completă a silicei avînd loc la o încărcare de KOH de 5%(gr.) în 270 min, la 700K.

*** J.Sci.Ind.Res., 51, nr.6, 1992, p.467

D.B.

Oxizi organometalici şi sulfuri: prepararea $[(\eta - C_5H_5)Ti_5](\mu_3-S)_6$, $[(\eta - C_5H_5)Ti]_5(\mu_3-S)_5(\mu_3-S_2)(\mu_4-O)$, şi $(\eta - C_5H_5)_2Ti(SH)(\mu - O)$-$Ti(\eta - C_5H_5)(\mu - S)_2$-$Ti(\eta - C_5H_5)_2$ prin agregarea reductivă a $(\eta - C_5H_5)Ti(SH)_2$ cu pulbere de Zn sau prin oxidarea $(\eta - C_5H_5)_2Ti(CO)_2$ cu H_2S în prezenţa apei. Reducerea $(\eta - C_5H_5)_2$ Ti $(SH)_2$ cu pulbere de Zn conduce la un amestec în care s-au identificat:

$[(\eta - C_5H_5)Ti]_5(\mu_3 - S)_6$ (1°), $[(\eta - C_5H_5)Ti]_5(\mu_3 - S_2)(\mu_4 - O)$ (2°), $(\eta - C_5H_5)_2Ti(SH)(\mu - O)Ti(\eta - C_5H_5)$-$(\mu - S)_2Ti(\eta - C_5H_5)_2$ (3°), $[(\eta - C_5H_5)Ti]_4(\mu_2 - S_2)_4(\mu_2 - O)(\mu_4 - O)$ (4°) şi $[(\eta - C_5H_5)Ti](\mu_3 - S)_4$ (5°) prin combinarea cristalizării fracţionate şi a difracţiei razelor X, a spectroscopiei de rezonanţă paramagnetică electronică şi a spectroscopiei de masă. S-a crezut că sursa de oxigen în compuşii (2°), (3°) şi (4°) este oxidul de zinc ce acoperă pulberea de zinc. Un amestec similar de produse se obţine prin reacţia dintre $(\eta-C_5H_5)_2Ti(CO)_2$ şi H_2S în prezenţa unor cantităţii mici de apă. S-au discutat în detaliu structurile compuşilor (2°) şi (3°). In compusul (2°), atomii de Ti prezintă un aranjament bipiramidal trigonal (Ti(a)-Ti(e) medie=3,22Å; Ti(e)-Ti(e) medie=3,24Å cu excepţia unei legături Ti-Ti ecuatoriale, care este mai lungă şi anume de 3,60Åşi care se întinde printr-o unitate μ_3-S.

Compusul (2°) este monoclinic, $P2_1/n$ cu a=10,585 (1), b=28,133 (4) şi c=31,408 (2) Å, β=91,20°, Z=4 (pentru trei molecule independente de (2) şi una de $C_6H_5CH_3$) şi R=0,071 pentru 6911 reflexii observate şi 1141 parametri. Compusul (3°) este triclinic, $P1^-$ cu a=9,146 (1), b=12,290 (1) şi c=13,027 (1) Å, α=100,72° (1), β=104,39° (1) şi γ=110,55 (1)°, Z=2 şi R=0,37 pentru 3046 reflexii observate şi 304 parametri. Unghiul unităţii Ti-O-Ti în compusul (3°) este de 175,6 (2°).

BOTTOMLEY, Y., DAY, R.W., Can.J.Chem., 70, nr.5, 1992, p.1250

D.B.

INGINERIE CHIMICĂ

Oxidarea catalitică a metanului la metanol. Oxidarea catalitică a metanului la metanol şi formaldehidă reprezintă un potenţial considerabil pentru producerea combustibililor lichizi şi a produselor petrochimice din gazele naturale. Experienţele s-au efectuat în următoarele condiţii: 1) concentraţia metanului la alimentare, 95,65%, iar a oxigenului, 4,35%;
2) presiunea de 50 atm şi temperatura variază de la 640K la 750K; 3) timpul de retenţie, 2,5 s. Rezultatele arată că o parte semnificativă de produs rezultă în urma reacţiilor omogene ce au loc în spaţiile libere ale reactoarelor cu umplutură şi că materialele cu suprafeţe mari inhibă reacţiile, care decurg prin intermediul radicalilor liberi. Selectivitatea pentru metanol este de 30-35% pentru catalizatorii conţinînd oxizi de Mo, Fe, Cu, V, sau Sn pe silice sau dioxid de titan, ce se prepară prin metoda sol-gel, formarea gelului din precipitatul de molibdat de fier şi schimbul ionilor de Na^+ sau ai anionului în dioxid de titan hidratat ce conţine sodiu. Conversia metanului şi selectivităţile sînt la fel de esenţiale în cazul diferiţilor catalizatori de oxizi micşti pentru o conversie a oxigenului mai mare de 95%. Suprafaţa sticlei Pyrex inhibă reacţiile, ce decurg prin radicali liberi în cazul oxidării omogene a metanului. Totuşi, un raport scăzut, suprafaţă raportată la volum, (spre exemplu, coloană goală Pyrex pentru care $S/V=32,3cm^{-1}$) determină ca inhibarea să fie neglijabilă. Conversia metanului şi selectivităţile pentru fiecare produs nu se modifică la conversii mai mari ale oxigenului de 95% în cazul utilizării diferiţilor oxizi micşti drept catalizatori. Rezultatele sugerează că oxidarea omogenă în volumul liber al stratului de catalizator apare ca o importantă extindere relativă la

reacţiile eterogene şi că suprafaţa catalizatorului inhibă reacţiile omogene, ce decurg prin radicali liberi.
CHUN JIN-WOO; ANTHONY R.G., Ind. Eng. Chem. Res., 32, nr.2, 1993, p.259

D.B

Carbonilarea formaldehidei peste o răşină schimbătoare de ioni drept catalizator. Studii într-un reactor ciclic. Glicolatul de metil s-a sintetizat ca precursor pentru etilenglicolul de la carbonilarea catalitică a formaldehidei, urmată de esterificarea cu metanol. Diferitele răşini cationice pe bază de polistiren-acid sulfonic prezintă excelente activităţi şi selectivităţi pentru glicolatul de metil.
Răşina Nafion-H pe bază de acid sulfonic prefluorurat prezintă activitate mai puternică per centru protonic şi mai puţin eficientă per greutate de catalizator. S-au studiat efectele parametrilor variabili ai procesului precum: presiunea, temperatura, încărcarea de catalizator şi solventul. Sînt necesare presiuni mari de CO pentru a promota carbonilarea formaldehidei faţă de reacţiile secundare ale formaldehidei.
Prezenţa apei reduce viteza de reacţie şi îmbunătăţeşte selectivitatea pentru glicolatul de metil. 1,4-Dioxanul s-a găsit a fi cel mai bun solvent în prezenţa apei. La 135°C, 3500psig., la un raport molar al reactanţilor: $H_2CO:H_2O:H^+$ =10: 10:1, conversia completă a formaldehidei se realizează după 2-4 h, iar selectivităţile pentru glicolatul de metil sînt mai mari de 80%. Catalizatorii nu prezintă o deteriorare semnificativă la utilizarea repetată a lor pînă la 10 cicluri. Conversia HCHO creşte odată cu temperatura, randamentul maxim, în glicolat de metil atingîndu-se la aproximativ 135°C.
La temperaturi ridicate, descompunerea răşinii la un timp de reacţie scurt, nu explică micşorarea randamentului în glicolat de metil. Aceasta se poate explica prin reacţiile secundare de formare a oligomerilor acidului glicolic. Dacă presiunea se măreşte, atît conversia HCHO cît şi randamentul cresc. Iniţial, viteza de reacţie prezintă o dependenţă de prim ordin faţă de presiunea CO. Mai mult, la presiuni scăzute, HCHO poate fi consumată în reacţii secundare. Adiţia H_2, menţinîndu-se presiunea CO determină îmbunătăţirea randamentului în glicolat de metil.
LEE, SANG YOUNG; ş.a., Ind.Eng.Chem.Res., 32, nr.2, 1993, p.253

D.B.

Hidrodesulfurarea dibenzotiofenului într-un reactor cu catalizator depus pe suport monolitic. Hidrodesulfurarea în fază lichidă a dibenzotiofenului s-a studiat în prezenţa Co-Mo/γAl_2O_3 drept catalizator.

Suportul catalizatorului este un monolit cu o densitate a celulei de 200 cell/in^2. Presiunea hidrogenului variază între 6 şi 8 MPa, iar temperatura în domeniul 543-573 K. S-a elaborat un model cinetic consecvent cu datele experimentale. Expresiile vitezei de reacţie sînt de tip Langmuir-Hinshelwood, presupunînd două tipuri diferite de centri activi: un tip de centri pentru reacţia de hidrodesulfurare şi alţi cenrti pentru reacţia de hidrogenare. Schema de reacţie presupune o serie de reacţii în care dibenzotiofenul se desulfurează la ciclohexilbenzen, sau direct, sau trecînd prin bifenil, care apoi suferă o hidrogenare a nucleului. Suportul monolitic utilizat este γ-Al_2O_3 extrudat şi constă din 121 canale verticale, paralele, geometria celulei fiind pătratică cu o secţiune transversală de 2,2mm^2, iar grosimea medie a canalului este de 0,3mm.Densitatea suportului este de 1490kg/m^3 avînd o porozitate a stratului de 53%. Volumul porilor suportului este de 0,47cm^3/g. Catalizatorul monilitic utilizat se prepară prin impregnarea cu soluţii de heptamolibdat de amoniu şi nitrat de cobalt cu şase molecule de apă. Înainte de folosire, monolitul calcinat se activează prin tratare cu un amestec de H_2 şi H_2S (10%(vol.)H_2S, 3,6dm^3/h) la 423 K şi 673 K timp de 30 min şi respectiv 2h. Reactorul funcţionează în regim semicontinuu cu debit de gaz continuu. Atît debitul de gaz, cît şi cel de lichid intră în reactor pe sus, printr-un regulator de debit şi respectiv printr-un distribuitor de lichide. Se presupune că dibenzotiofenul poate suferi hidrodesulfurarea cu sau fără hidrogenarea parţială a sistemului aromatic.
Avantajele prezentate de reactorul cu catalizator monolitic sînt: nu este importantă scara la care se efectuează procesul, căderea de presiune este mică, eficienţa mare a catalizatorului. Debitul constant face posibile investigaţiile cinetice în laborator.
*** Ind.Eng.Chem.Res., 32, nr.2, 1992, p.391

D.B.

PETROCHIMIE

Catalizator cu un anumit grad de percloroetilenă. Catalizatorul care conţine percloretilenă este un substituent pentru tetraclorura de carbon în industria petrochimică, în instalaţiile de reformare şi izomerizare. Utilizată pentru îmbunătăţirea catalizatorilor pe bază de platină prin furnizarea de acid clorhidric ca promotor pentru activitate şi stabilitate, percloretilena nu produce o sărăcie în ozon, nu este inflamabilă, este uşor disponibilă şi compatibilă cu sistemele curente de livrare. Alte avantaje ale catalizatorului ce conţine percloroetilenă sînt:nu se adaugă compuşi ai azotului şi sulfului; apar numai urme de apă şi de compuşi oxigenaţi; stabilitatea la oxidare şi hidroliză; adaptabilitatea la sistemele de depozitare a tetraclorurii de carbon şi a celor de manipulare cu modificări mici sau fără modificări.
*** Hydrocarbon Processing, ianuarie 1993, p.125

D.B.

Piroliza cărbunelui în prezenţa aburului. Piroliza este un proces important, prezent aproape în orice proces de transformare a cărbunelui.S-au făcut mai multe încercări de realizare a carbonizării industriale în prezenţa

aburului. S-a găsit că în piroliza cărbunelui aburul are unele avantaje. Aburul are atît efecte fizice cît şi chimice asupra pirolizei şi acestea influenţează în mod diferit piroliza, ce se realizează în diferite condiţii. Prezenţa aburului măreşte randamentele în gudron prin piroliza, hidropiroliza, piroliza cu aprindere şi extracţia supercritică a cărbunelui. Aburul depolimerizează cărbunele şi utilizarea lui poate realiza o lichefiere a cărbunelui mai economicoasă. Efectul aburului asupra pirolizei cărbunelui s-a comparat cu acela al gazului inert şi cu cel al hidrogenului în condiţii similare. Cercetările vor fi continuate de către cei ce au făcut acest studiu asupra pirolizei, în prezenţa aburului, a cărbunelui netratat sau tratat chimic.

Analizele critice ale acestui studiu asupra pirolizei, în prezenţa aburului, a cărbunelui, s-au făcut împreună cu recomandările de continuare a cercetării în acest domeniu. Efectul aburului asupra pirolizei cărbunelui sub presiune este mai pronunţat, dacă hidrogenul generat prin reacţii de scindare (între abur şi CO din gazele de piroliză) este capabil să reacţioneze cu fracţiunile de cărbune dezintegrate termic pentru a conduce la produse de hidropiroliză.

Determinarea rolului aburului în cazul pirolizei cărbunelui la presiune atmosferică necesită studii detaliate. Rolul aburului în prezenţa altor gaze reactive, precum CO, CO_2, CH_4, H_2 etc, asupra pirolizei cărbunelui va fi studiat prin efectuarea unor experienţe atît în prezenţa cît şi în absenţa aburului în atmosferă de gaze reactive.

Cercetarea va fi extinsă şi asupra cărbunelui tratat cu abur supracritic (sau apă supracritică) ca un pretratament pentru hidrogenarea cărbunelui, a lignitului în condiţii mai blînde de temperatură şi presiune. S-a studiat de asemenea extracţia supracritică a cărbunelui depolimerizat chimic în prezenţa aburului. Folosirea aburului s-a exploatat pentru producerea unor produse chimice din cărbune sau pentru obţinerea unor materiale polimerice avansate din cărbune. Se aşteaptă ca cercetările detaliate asupra interacţiei dintre cărbunele degradat termic şi aburul supracritic (sau apa supracritică), să ajute la dezvoltarea unui proces economic de depolimerizare şi scindare a macromoleculelor de cărbune prin care să se obţină o gamă largă de produse chimice şi combustibili din cărbune, precum: combustibil diesel, fracţia BTX, etc.

SHARMA, D.K.,J.Sci.Ind.Res.,51 nr.12, 1992, p.964

D.B.

Combustibili pentru viitor. Cercetătorii de la Universitatea din Pennsylvania, S.U.A., au identificat nu numai reacţiile principale de descompunere a combustibililor sub efect termic, ci şi aditivi posibili pentru încetinirea acestor reacţii. Prin folosirea spectroscopiei IR este posibilă identificarea formării de alchene şi compuşi aromatici din combustibili sub efect termic, ce conduc la formarea depozitelor de cărbune negre. Probele de combustibil Jet A 1 s-au încălzit la 425°C timp de 12 h. Combustibilul devine negru după o încălzire de 6 h şi la sfîrşit, după 12 h, combustibilul negru conţine cantităţi semnificative de substanţe solide negre. Problema este cum să se încetinească formarea alchenelor şi ulterior a compuşilor aromatici.

Incercarea iniţială s-a făcut cu antioxidanţi polimerici, dar fără succes. Alcoolii alifatici s-au dovedit nesatisfăcători.

Succesul a venit prin decizia norocoasă de a se utiliza alcooli aromatici/alifatici. Atît alcoolul benzilic, cît şi 1,4-benzendimetanol sînt buni. Motivul pentru care alcooli aromatici sînt corespunzători nu are nici o legătură cu proprietăţile lor antioxidante. Explicaţia principală constă în faptul că moleculele de alcooli benzilici etc, formează aldehide şi furnizează atomi de hidrogen, care reacţionează cu alchenele, ce se formează, ca urmare a presiunii termice, ca efect al hidrogenării in situ. După 12 h, în prezenţa 1,4-benzendimetanolului 5% ca aditiv, combustibilul utilizat nu conţine cantităţi semnificative de depuneri de cărbune. Mecanismul nu este încă cunoscut, dar transformarea alcoolilor ciclici în aldehide este lentă şi determină o furnizare staţionară de hidrogen penrtu reducerea alchenelor.

*** J.Sci.Ind.Res., 51, nr.12, 1992, p.986

D.B.

DIVERSE

Noi materiale pentru tratarea reziduurilor radioactive. S-a dezvoltat o nouă clasă de materiale, care realizează extracţia selectivă a cesiului din solutii, de către un grup de cercetători alcătuit din Robert Dosch (Laboratorul Naţional Sandia, Albuquerque, S.U.A.) şi profesorul de inginerie chimică Rayford G. Anthony (Universitatea Texas A & M, S.U.A.). Noile materiale numite silicotitanaţi au o eficienţă de 60 de ori mai mare decît zeoliţii folosiţi pentru îndepărtarea cesiului din soluţiile reziduale apoase radioactive avînd concentraţii mari de sodiu. Conform cu aceşti cercetători, silicotitanaţii, cunoscuţi de asemenea ca titanaţi cristalini, pot fi utilizaţi în eliminarea rezidurilor radioactive. Howard P.Stephens, şeful laboratorului de cercetare Sandia şi colaboratorii săi au muncit la dezvoltarea materialelor pentru tratarea reziduurilor radioactive.

Descoperirea silico-titanaţilor se bazează pe cercetarea, de la mijlocul anilor '70 efectuată asupra imobilizării reziduurilor radioactive în concentraţii mari în forme ceramice. Schimbătorii de ioni pe bază de titanat descoperiţi de aceştia prezintă o eficienţă mare în îndepărtarea stronţiului şi plutoniului din reziduurile radioactive şi sînt folosiţi pe scară largă în centrele de producere a combustibililor nucleari. S-au studiat de asemenea, titanaţii hidrataţi drept posibil catalizatori pentru lichefierea cărbunilor şi pentru concentrarea fracţiunilor de ţiţei brut grele. Conform cu Dosch, cînd straturile de cristale de silico-titanat se separă la aproximativ 8Å, materialele devin foarte specifice pentru îndepărtarea cesiului în comparaţie cu ionii de sodiu mai mici. Cînd spaţierea se modifică, selectivitatea pentru Cs sau se micşorează, sau dispare

complet. Stephens consideră că procesul dezvoltat de ei separă mai întîi Cs-137 şi apoi se tratează reziduul. Materialele pe bază de titanaţi conţinînd cesiu-137 şi stroţiu-90 pot fi încorporate în forma reziduurilor vitroase sau transformate în ceramică monolitică.
*** J. Sci.Ind.Res. 51. nr.12, 1992, p.991

D.B.

Comportarea de magnet molecular la temperatura camerei. Prin reacţia bis (benzen) vanadiului cu tetracianoetilenă, TCNE, se obţine un solid negru, amorf şi insolubil care prezintă o magnetizare şi histesezis dependente de cîmp, aceasta demonstrînd că este un magnet la temperatura ambiantă. Temperatura critică este de aproximativ 350K (77°C), iar temperatura de descompunere termică a probei se estimează că depăşeşte, totuşi, 400K (123°C) sau poate chiar 600K (327°C). Compoziţia empirică a materialului este $V(TCNE)_x.yCH_2Cl_2$ unde şi $x \cong 2$ şi $y \cong 1/2$. Pe baza rezultatelor magnetice şi a spectrelor IR disponibile, schimbarea antiferomagnetică 3-D a spinilor donorilor şi acceptorilor, care conduc la un comportament ferimagnetic, pare a fi modelul de cuplare magnetică. Magnetul $V[TCNE]x.yCH_2Cl_2$ se descompune în aer şi devine nemagnetic. Spectrele IR ale produsului descompus prezintă absorbţii mult mai slabe la $2225cm^{-1}$, în regiunea caracteristică pentru TCNE, precum şi pentru metale legate prin legături π de TCNE. Datorită naturii amorfe şi a compoziţiei variabile a materialului magnetic, structura nu a fost încă elucidată. TCNE poate să lege metale în mai multe moduri.
MILLER, J.S. ş.a., La Chimica & L'Industria, nr. 12 1992, p.845

D.B.

Coordinarea ionilor de argint din membranele pentru transportul uşor al olefinelor. S-a utilizat XAFS pentru determinarea coordinării ionilor de argint din membranele polimerice sintetice de interes pentru transportul facilitat al ofelinelor. Ionii de Ag^+ din membranele tratate cu soluţii apoase de $AgNO_3$, $AgClO_4$, $AgBF_4$ şi AgF sînt tricoordinaţi avînd o lungime medie a legăturii Ag-O de $(2,22 \pm 0,04Å)$ care este interdependentă de legătura anionilor (spre exemplu nitrat, perclorat, tetrafluoroborat şi fluorură) şi fiind semnificativ mai scurtă decît în cazul ionilor de Ag^+ avînd cifra de coordinare 4 $(2,34 \pm 0,04Å)$.

In mod similar, coordinarea ionilor de Ag^+ este dependentă de natura compoziţiei, grosimii, de modul de preparare etc, ale membranei.
Mediul apos ce înconjoară aceste membrane de tip gel, diferă mult de restul volumului de apă, acesta determinînd o modificare a cifrei de coordinare a ionilor de Ag^+. In contrast, coordinarea anionului liniar $[NC-Ag-CN]^-$ este aceeaşi atît în volumul soluţiei cît şi în membrană. Ionii de argint din soluţia apoasă de $K[Ag(CN)_2]^-$ sînt legaţi de doi atomi de carbon avînd distanţa interatomică medie Ag-C de 2,01Å în complexul liniar anionic$[(NC-Ag-CN]^-$. Ionii de Ag^+ în soluţii de $AgNO_3$, $AgClO_4$ sînt înconjuraţi de 4 molecule de apă şi formează complecşi cationici de 18 electroni în mediu apos şi anume $[Ag(OH_2)_4]^+$.

Ionii de Ag^+ din 8 membrane de tip gel tratate cu $AgNO_3$, $AgClO_4$, $AgBF_4$ şi AgF au cifra de coordinare 3, ei avînd legaţi trei atomi de oxigen şi formează complecşi cationici de 16 electroni, $[Ag(O...)_3]^+$, în care atomii de oxigen provin de la moleculele de apă şi/sau de la matricea membranei. Nu sînt puse în evidenţă interacţii Ag...Ag între atomi de Ag nelegaţi. Astfel, chimia coordinativă a speciilor transportoare din membranele de transport poate fi afectată de metricea membranei. Modificările comportării la coordinare pot să depindă sau nu de cît de puternice sînt interacţiile.Tăria interacţiilor şi astfel comportarea la coordinare poate de asemenea să depindă de concentraţie. Interacţia olefină-Ag^+ este de obicei mult mai puternică decît interacţia O-Ag^+. In timp ce ionii Ag^+ sînt deja nesaturaţi, în ceea ce priveşte coordinarea în aceste membrane, interacţia lor cu olefinele poate fi în principiu mărită prin "efectul de membrană".
Folosirea XAFS in-situ, pentru determinarea efectului concentraţiei şi a structurii complexului Ag^+-olefină din membrană, constituie un progres.
ANTONIO, A.R., TSUO, D.T., Ind.Eng.Chem.Res., 32, nr.2, 1993, p.273

D.B.

REVISTA DE CHIMIE

Redacţia: CHIMINFORM DATA S.A., Bucureşti, Calea Plevnei 139, sector VI, 77131, C.P. 12-202,
telefon 637 25 93 sau 637 65 00 int. 21
cont virament 301.45.07.01, cont valută 472101600680, B.C. Română, filiala sector VI
cod fiscal 434344
Grafica: C. Gherase; corectura: Amelia Constantinescu
Editare computerizată: CHIMINFORM DATA S.A.

Abonamente şi comenzi din ţară şi străinătate se primesc pe adresa redacţiei

MŰSZAKI INFORMÁCIÓS ÉS KÖNYVTÁR 1883 OROSZKOM KÖZPONT

BUCURESTI
Sintofarm® S.A.

SINTOFARM S.A. is one of the most important enterprises in the field of fine and medium organic synthesis in Romania.

SINTOFARM S.A. is specialized in the synthesis of:

- Chemical Pharmaceutical Products-active matter and conditioned medicinal drugs.

- Organic Dyes-Direct Dyes, Acid Fast Dyes, Sulphur Dyes, Fat Soluble Dyes, Romexal® Dyes for Eloxated Aluminium.

- Optical Bleaching Agents for the textile, paper and detergent industries.
- Epoxy Resins-under trade name Dinox. ®
- Special Electroplating chemicals.

-Products for low temperature application insulation;
-Adhesives for plastics and glassware;

- Light Duty Liquid Concentrated Detergents for carpets and upholstery for cleaning and disinfection of hard surfaces.
- Auxiliaries for leather and textile industry.

Our Society wants to become a good partner, open to all kind of co-operation.

SINTOFARM S.A. is receptive to the requests and Suggestions of our partners.

SINTOFARM S.A.

Tel: 635.05.40 / 635.02.40

Str. Ziduri Intre Vii, nr. 22

Fax: 635.17.15

72293 BUCURESTI, 2

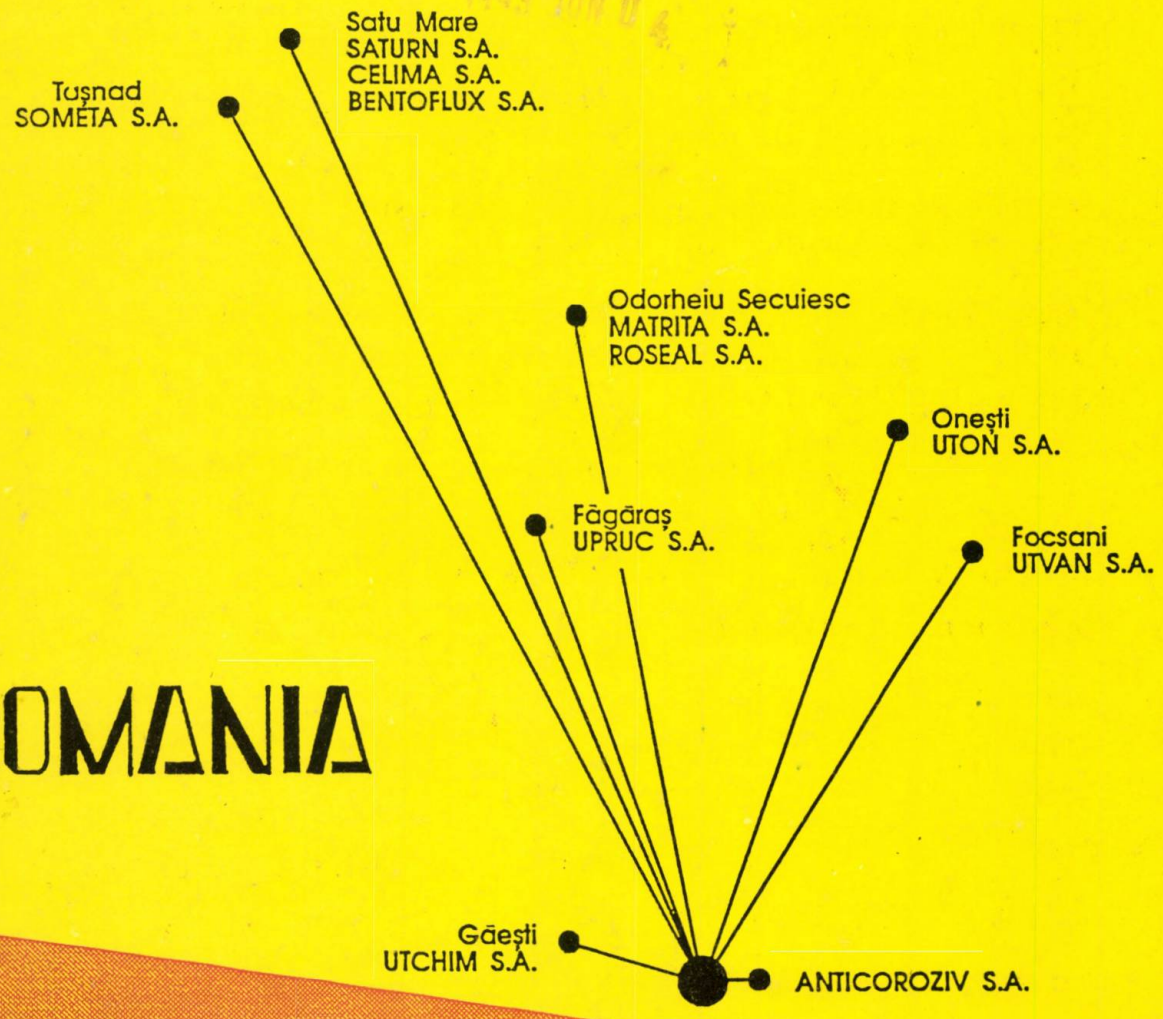
Tlx: 011580

SOMUC S.A.

SOCIETATEA COMERCIALĂ
SOMUC S.A.
REGISTRUL COMERTULUI J40/351/1991

Un grup de producători experimentaţi, asociaţi ai firmei SOMUC S.A. Bucureşti, în producerea şi desfacerea de utilaje şi echipamente pentru industria chimică, petrochimică şi alimentară, vă propune o gamă largă de servicii.
Punem la dispoziţia dv. întregul ansamblu al posibilităţilor noastre.
Produsele noastre au fost solicitate şi achiziţionate în vederea realizării unor investiţii în Germania, CSI, Mexic, Turcia, Egipt, Iran, Irak, Pakistan, China, Ceho-Slovacia, Bulgaria etc.
Oferta noastră cuprinde o gamă largă de produse executate atit în concepţie proprie, cît şi după documentaţii tehnice furnizate de beneficiar.

1993 IUN 04



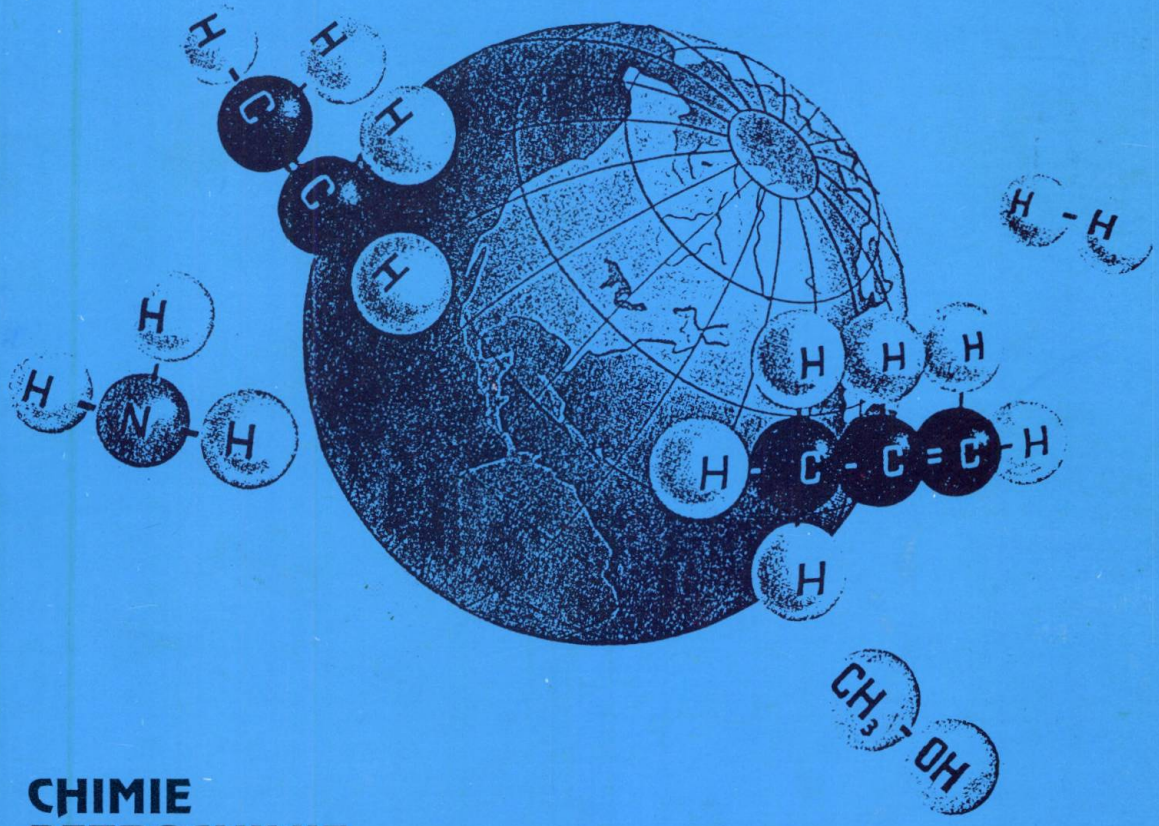
ROMANIA

BUCURESTI - SOMUC S.A.
Bd. Th. Pallady nr. 313; sector 3; cod 74584
Telefon: 6305420 Fax: 3129075 Telex: 11607

E 1446

CHIMINFORM DATA s.a.

mai 1993, vol 44
Chem. Abs.
RCBUAU 44(5) - 1993



CHIMIE
PETROCHIMIE
INGINERIE CHIMICA
BIOTEHNOLOGIE
UTILAJ CHIMIC
MARKETING - MANAGEMENT
RECENZII

5 '93

REVISTA DE CHIMIE

FONDATA IN ANUL 1949

SINTOFARM S.A. is one of the most important enterprises in the field of fine and medium organic synthesis in Romania.

SINTOFARM S.A. is specialized in the synthesis of :

- Chemical Pharmaceutical Products-acyive matter and conditioned medicinal drugs;

- Organic Dyes-Direct Dyes, Acid Fast Dyes, Sulphur Dyes, Fat Soluble Dyes, Romexal® Dyes for Eloxated Aluminium;

- Optical Bleaching Agents for the textile, paper and detergent industries;
- Epoxy Resins-under trade name Dinox.®
- Special Electroplating chemicals;

- Light Duty Liquid Concentrated Detergents for carpets and upholstery for cleaning and disinfection of hard surfaces;
- Auxiliaries for leather and textile industry;

Our Society wants to become a good partner, open to all kind of co-operation;

SINTOFARM S.A. is receptive to the requests and Suggestions of our partners.

SINTOFARM S.A.

Str. Ziduri Intre Vii, nr. 22

72293 BUCURESTI, 2

Tel : 635.05.40 / 635.02.40

Fax : 635.17.15

Tlx : 011580

ORSZÁGOS MŰSZAKI INFORMÁCIÓS KÖZPONT ÉS KÖNYVTÁR 1883

MINISTERUL INDUSTRIEI
Departamentul Industriei Chimice şi Petrochimice

MINISTERUL CERCETĂRII ŞI TEHNOLOGIEI

REVISTA DE CHIMIE

Bucureşti ♦ România

mai 1993
vol. 44, pag. 413-510
Chem. Abs.:
RCBUAU 44(5)413-510(1993)
ISSN 0034-7752

COLEGIUL DE REDACŢIE

PETRU FILIP (preşedinte); MIRCEA TURTUREANU (vicepreşedinte)

ALEXANDRU T. BALABAN,FLORIN BADEA, EMIL G. BAIULESCU, GHEORGHE BRANIŞTE, MIRCEA GHEORGHIU,IONEL HAIDUC, VALERIU V. JINESCU, DUMITRU MARGHITA ADRIAN MĂGUREANU, MIHAI MĂRCEAN, MIHAI MOŢOIU, MIHAI PARASCHIV, OLIVIU POPA, IOAN PREJMEREANU, RODICA VÎLCU, RADU VLĂDEA, ION ZGÎIA, PAUL Gh. ZUGRĂVESCU

NELIA MIHĂILĂ(redactor şef); DOINA BARBOS(redactor de rubrică)

5

N. IUTEŞ - PETRESCU, A.PLATON şi T.IUTEŞ-PETRESCU	417 - 420	Evoluţia parametrilor reologici ai reziduului petrolier de cracare termică
D.ZĂVOIANU, I.CIOCĂZANU şi S.MOGA-GHEORGHE	421 - 425	Structura şi reactivitatea azoderivaţilor. Căldura de combustie şi de formare a unor izoxazolilazoderivaţi
N.ANTOHE, C.BUDEANU, G.SURPĂŢEANU, M.POPA, V.LUPU şi S. CREŢU	426 - 430	Studiu teoretic şi experimental privind reacţiile dintre izotiocianaţii aromatici şi acidul ε - aminocapronic
R.M.ION	431 - 434	Studiul spectrofotometric al reacţiei de fotodegradare a tetraarilporfinelor. Efectul meso-substituentului
T.BUDIU, R. VĂŢULESCU şi I.SILBERG	435 - 440	Complecşi ai Cu(II) şi Ni(II) cu sulfatiazolul
I.ŞERBAN, V. ŞERBAN, A. NICOLAE, O.MAIOR şi A.MEGHEA	441 - 445	Studii asupra cîtorva compuşi cu baze Schiff. Complecşi ai Co(II),Ni(II) şi Cu(II) cu baza Schiff provenită de la 5-formilvanilină şi p-toluidină
P.CIORA, L.CORNEA şi L.ŞCHIOPU	446 - 449	Materiale compozite şi procedeu de confecţionare a paletelor pentru pompe de transfer
C.SÂRBU, D. DUMITRESCU şi H.POP	450 - 459	Selectarea şi combinarea optimă a sistemelor de solvenţi în cromatografia pe strat subţire utilizînd teoria mulţimilor fuzzy
M.STOICA şi M.POPESCU	460 - 468	Tehnici cu radiotrasori utilizate în industria chimică
I.GĂNESCU şi L.CHIRIGIU	469 -474	Tiocianato-complecşii de crom(III) în analiza chimică. Determinarea bismutului cu complecşi analogi sării lui Reinecke
E.CATANĂ, I.MATEESCU, V.GIURCĂNEANU, A. PINTEA, V.BĂDESCU şi T.BOTA	475 - 481	Studii privind caracterizarea bisfenolului utilizat pentru sinteza policarbonaţilor

Biotehnologie 482 • Brevete 440,445,474 • Conjunctură economică 496 • Documentare 504 •
Informaţii tehnico-ştiinţifice 500 • Marketing-Management 490 • Noutăţi editoriale 481 • Recenzii 449,503

CONTENTS

N.IUTEŞ - PETRESCU, A. PLATON, T.IUTEŞ - PETRESCU
Rheologic Parameters Evolution of the Petroleum Catalytic Cracking Residues 417

D. ZĂVOIANU, I. CIOCĂZANU, S.MOGA - GHEORGHE
Azoderivatives Structure and Reactivity. Heat of Combustion and of Isoxasolylazoderivatives Formation. 421

N.ANTOHE, C.BUDEANU, G.SURPĂŢEANU, M.POPA, V.LUPU, S. CREŢU
Theoretical and Experimental Study on the Reactions between the Aromatic Isothiocyanates and the ε - aminocapronic Acid. 426

R.M. ION
Spectrometric Study of the Tetraarylporphyrins. Meso-Substitute Effect 431

T.BUDIU, R.VĂŢULESCU, I.SILBERG
Cu(II) Complexes with Sulphathiazole 435

I.ŞERBAN, V.ŞERBAN, A. NICOLAE, O.MAIOR, A.MEGHEA
Studies on Several Compounds with Schiff Base. The Co(II), Ni(II), and Cu(II). Complexes with Schiff Base Derived from 5-Formylvanilline and p-Toluidine 441

P.CIORA, L.CORNEA, L.ŞCHIOPU
Composites and Process for the Production of Blades Destined to the Transfer Pumps 446

C.SÂRBU, D. DUMITRESCU, H.POP
Optium Selections and Combination of Solvent Systems in Thin Layer Chromatography, Using the Fuzzy Set Theory. 450

M.STOICA, M. POPESCU
Radiotracer Techniques Used in the Chemical Industry 460

I.GĂNESCU, L.CHIRIGIU
Chromium (III) Thiocyanate Complexes in the Chemical Analysis. XLVIII. Bismuth Determination with Reinecke Salt Analogous Complexes 469

E.CATANĂ, I.MATEESCU, V.GIURCĂNEANU, A.PINTEA, V. BĂDESCU, T.BOTA
Studies on the Characterization of the Bisphenol Used in the Polycarbonates Synthesis 475

The persons interested in getting in touch with the authors are invited to address to :
Revista de Chimie, R-77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr.139, C.P. 12-202, România

SOMMAIRE

N.IUTEŞ, A.PLATON, T.IUTEŞ - PETRESCU
Evolution des paramètres rhéologiques du résidu pétrolier de craquage thermique 417

D.ZĂVOIANU, I. CIOCĂZANU , S.MOGA - GHEORHE
Structure et réactivité des azodérivés.. Chaleur de combustion et de formation de quelques isoxasolilazodérivés 421

N. ANTOHE, C. BUDEANU, G.SURPĂŢEANU, N. POPA, V.LUPU, S. CREŢU
Etude théorique et expérimentale concernant les reactions entre isotiocyanates aromatiques et l'acide ε-aminocapronique 426

R.M. ION
Etude spectrométrique de la réaction de photodégradation des tetraarylporfines .Effet du meso-substituent 431

T.BUDIU, R. VĂŢULESCU, I.SILBERG
Complexes du Cu(II) à sulphatiazol 435

I.ŞERBAN, V. ŞERBAN, A. NICOLAE, O.MAIOR, A.MEGHEA
Etudes concernant quelques composés à bases Schiff. Complexes du Co(II), du Ni(II) et du Cu(II) à base Schiff provenant de la 5-formilvanilline et p-toluidine 441

P.CIORA, L.CORNEA, L.ŞCHIOPU
Matérieux composites et procédé de confection des palletes pour les pompes à transfert 446

C.SÂRBU, D. DUMITRESCU, H.POP
Sélection et combinaison optimale des systèmes de solvents dans la chromatographie à couche mince en utilisant la théorie des ensembles fuzzy 450

M.STOICA, M. POPESCU
Techniques à radiotrasseurs, utilisées dans l'industrie chimique 460

I.GĂNESCU, L.CHIRIGIU
Tiocyanato-complexes de chrome(III) dans l a'nalyse chimique. XLVIII. Détermination du bismuth par les complexes analoques au sel de Reinecke 469

E,CATANĂ, I.MATEESCU,V.GIURCĂNEANU,A, PINTEA, V.BĂDESCU, T.BOTA
Etudes concernant la caractérisation du bisphenol utilisé pour la synthèse des polycarbonates 475

Les personnes désirantes se mettre en contact avec les auteurs sont invitées à s'addresser à:
Revista de Chimie, R-77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr.139, C.P. 12-202, România

INHALT

N. IUTEŞ - PETRESCU, A.PLATON şi T.IUTEŞ- PETRESCU
Verlauf der rheologischen Parameter im Falle eines Erdölabfalls für thermische Krackung 417

D.ZĂVOIANU, I.CIOCĂZANU , S.MOGA-GHEORGHE
Struktur und Reaktivität der Nitratderivate. Verbrennungswärme und die zur Bildung einiger Isoxasolyenitratderivate notwendige Wärme 421

N.ANTOHE, C.BUDEANU,G.SURPĂŢEANU, M.POPA, V.LUPU şi S. CREŢU
Thermisches und experimentelles Studium betreffend die Reactionen zwischen aromatischen Isozyanatverbindungen und ε -Aminokapronsäure 426

R.M.ION
Spektrometrisches Studium betreffend die Photodegradatiosreaktion der Tetraarylporfilme. Der Effekt des Mesosubstituenten 431

T.BUDIU, R. VĂŢULESCU , I.SILBERG
Cu(II) - Komplexe mit Sulphatiasol 435

I.ŞERBAN, V. ŞERBAN, A. NICOLAE,O.MAIOR , A.MEGHEA
Studien Beterffend einige Verbindungen mit Schiff-Basen. Aus 5-Formylvanillin und aus p-Toluidin entstandene Co(II)-, Ni(II)-, und Cu(II)- Komplexe mit Schiff - Basen 441

P.CIORA,L.CORNEA , L.ŞCHIOPU
Componds und Verfahren zur Herstellung von Schaufeln für Übertragunspumpen 446

C.SÂRBU, D. DUMITRESCU , H.POP
Optimale Auswahl und Verbinding der Lösungsmittelsysteme im Falle de rDünnschichtchromatographie, anhand der fuzzy-Mengenlehre 450

M.STOICA , M.POPESCU
In der chemischen Industrie angewandte Verfahren auf Grund von Radiosensoren 460

I.GĂNESCU şi L.CHIRIGIU
Thiozyanatkomplexe mit Chrom (III) in der chemischem Analyse. XLVIII Ermittelung des Wismuts mit Reinecke - Salz-analoge Komplexverbindungen 469

E.CATANĂ, I.MATEESCU, V.GIURCĂNEANU, A. PINTEA V.BĂDESCU şi T.BOŢA
Studien betreffend die Charakterisierung des bei der Syntese der Polykarbonate angewandten Bisphenols 475

Zwecks Kontaktaufnahme mit den Verfassern , wenden Sie sich bitte an :
Revista de Chimie, R-77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr.139, C.P. 12-202, România

СОДЕРЖАНИЕ

Н.ЮТЕШ-ПЕТРЕСКУ,А.ПЛАТОН,Т.ЮТЕШ-ПЕТРЕСКУ
Развитие основных реологических параметров нефтяного остатка термического крекинга 417

Д.З ВОЯНУ,И.ЧЁК ЗАНУ,С.МОГА-ГЕОРГЕ
Структура и реактивность азосоединений.Теплота горения и образования некоторых изоксазолилазосоединений 421

Н.АНТОХЕ,К.БУДЯНУ,Г.СУРП ЦЯНУ,М.ПОПА,В.ЛУПУ,С.КРЕЦУ
Теоретическое и кспериментальное изучение реакций между ароматическими изотиоцианатами и ε-аминокапроновой кислоты 426

Р.М.ИОН
Спектрометрическое изучение фотодеградационной реакции тетраарилпорфинов. ффект мезо-заместителя 431

Т.БУДИУ,Р.В ЦУЛЕСКУ,И.ЗИЛБЕРГ
Комплексы Cu (II)с сульфатиазолом 435

И.ШЕРБАН,В.ШЕРБАН,А.НИКОЛАЕ,О.МАЙОР,А.МЕГЯ
Исследования некоторых соединений с шиффовыми основаниями.Комплексы Co(II), Ni (II) и Cu (II) с шиффовым основанием,которая происходит от 5-формилванилина и р-толуидина 441

П.ЧЁОАРА,Л.КОРНЯ,Л.ШКИОПУ
Композитные материалы и способ производства палеток для насосов переноса 446

К.СЫРБУ,Д.ДУМИТРЕСКУ,Н.ПОП
Выборка и оптимальное присоединение систем растворителей в хроматографии на тонкой плёнке с использованием теории множеств ф ззи 450

М.СТОЙКА,М.ПОПЕСКУ
Техники с радиоиндикаторами в химической промышленности 460

И.Г НЕСКУ,И.КИРИДЖИУ
Комплексы хромового тиоцианата (III) в химическом анализе. XLVIII .Определеняе висмута с подобными комплексами Райнеке 469

Е.КАТАН ,И.МАТЕЕСКУ,В.ДЖУРК НЯНУ,А.ПИНТЯ,В.Б ДЕСКУ,Т.БОТА
Исследования характеристики бисфенола употребляемый в синтезе поликарбонатов 475

Желающие вступить в переписку с авторами могут обращаться по следующему адресу : Revista de Chimie, R-77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12-202

NICOLAE IUTEŞ - PETRESCU
ALEXANDRU PLATON
TEODORA IUTEŞ - PETRESCU

Evoluţia parametrilor reologici ai reziduului petrolier de cracare termică

C.Z.: 66.092

This contribution deals with the dependence of rheological parameters - the flow index and the consistency index-of the Ostwald de Waele law of the residual petroleum from thermal cracking on the temperature. It also, deals with the influence of the stress history - the shear time and the relaxation time-to which the fluid is submitted on the thixotropy index.

Printre materiile prime necesare obţinerii cocsului de petrol cu structură orientată, din care se produc electrozi de înaltă putere, utilizaţi în industria oţelului, reziduul de cracare termică (CT) este un component important. Deoarece proprietăţile fizico-chimice ale materiilor prime influenţează puternic proprietăţile cocsului rezultat (rezistenţă mecanică, coeficient de expansiune termică, modul Young), în această lucrare se prezintă unele rezultate obţinute în urma cercetării întreprinse în ICERP-SA în domeniul reologiei reziduului CT Dărmăneşti.

Partea experimentală

Evoluţia caracteristicilor hidrodinamice de curgere ale fluidelor nenewtoniene este determinată de mai mulţi parametri cum sînt: concentraţia soluţiei, temperatura, istoria soluţiei.

In vederea studiului, materia primă reziduu CT a fost supusă forfecării într-un domeniu larg de viteze de forfecare (1,4 - 227,8 s^{-1}), la temperaturi cuprinse între 40 şi 77°C. Viteza de forfecare γ realizată în viscozimetrul cu cilindru rotativ RHEOTEST tip RV utilizat, este calculată cu relaţia [1] :

$$\dot{\gamma} = 2 \cdot \pi \cdot u \frac{R_2^2}{R_2^2 - R_1^2} \quad (1)$$

unde u este frecvenţa de rotaţie a cilindrului interior de rază R_1, iar R_2 este raza cilindrului exterior fix.

Reogramele tensiunii de forfecare τ în funcţie de viteza de forfecare în reprezentare logaritmică (fig.1), pentru diferite temperaturi, evidenţiază liniaritatea:

$$\log \tau = n \log \dot{\gamma} + k \quad (2)$$

într-un domeniu larg al solicitării [2,3,4]. Deşi materia primă reziduu CT este o soluţie concentrată, în figura 1 se evidenţiază răspunsul bun al acesteia modelului Ostwald de Waele (2), unde k este indice de consistenţă, iar n indice de curgere. Ecuaţia (2) permite calcularea parametrilor din tabelul 1, conform căruia se identifică o comportare pseudoplastă pentru $n<1$ şi o comportare dilatantă pentru $n>1$.

Solicitată izoterm la viteze de forfecare mari (227,8 s^{-1}) materia primă prezintă scăderea reversibilă a viscozităţii în timp pînă cînd $d\tau / dt$ tinde la zero(fig.2), specifică fluidelor tixotrope, scădere pusă pe seama destructurării lichidului.

Fiz. NICOLAE IUTEŞ - PETRESCU şi dr.ing. ALEXANDRU PLATON, Institutul de Cercetare Rafinării şi Petrochimie - Ploieşti. Fiz. TEODORA IUTEŞ - PETRESCU, liceul "Nichita Stănescu " - Ploieşti.

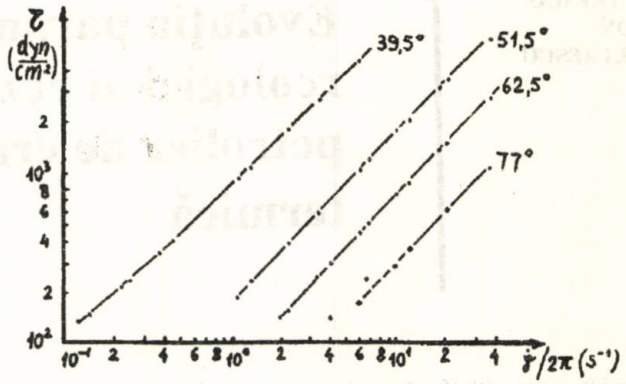


Fig. 1. Dependența tensiunii de forfecare τ de viteza de forfecare $\dot{\gamma}$ pentru reziduul CT Dărmănești

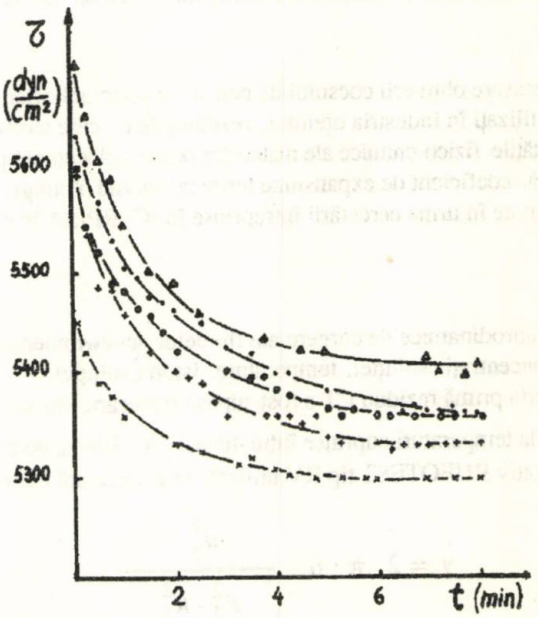


Fig.2. Dependența tensiunii de forfecare τ de timpul de forfecare t la temperatură constantă 51,5°C, la viteză de forfecare de 227,8 s^{-1} ΔΔΔΔ timp de relaxare de 15 min, ... timp de relaxare de 40 min, oooo timp de relaxare de 5 min, ++++ timp de relaxare de 20 minute, xxxx timp de relaxare de 1 min.

Tabelul 1

PARAMETRII MODELULUI OSTWALD DE WAELE PENTRU REZIDUUL CT DĂRMĂNEȘTI PENTRU DIFERITE TEMPERATURI

t, °C	k^*, dyn s^n / cm^2	n
39,5	2,662289	0,9215
51,5	0,5513746	0,9922
62,5	0,2290808	1,0046
77	0,08936241	1,0073

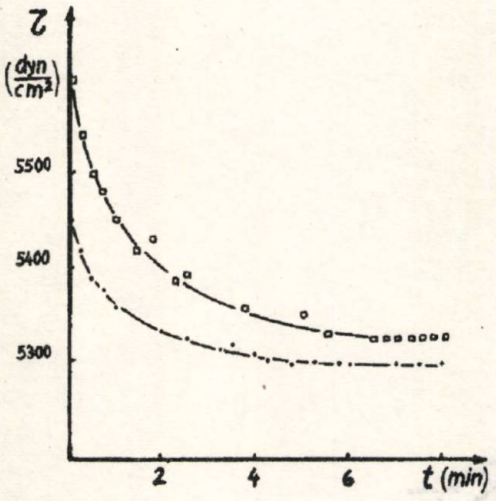


Fig.3. Dependenţa tensiunii de forfecare τ de timpul de forfecare de 227,8 s^{-1} şi temperatură constantă de 51,5 °C
. . . . după timpul de relaxare de 1 min
▫▫▫ după timpul de relaxare de 20 min

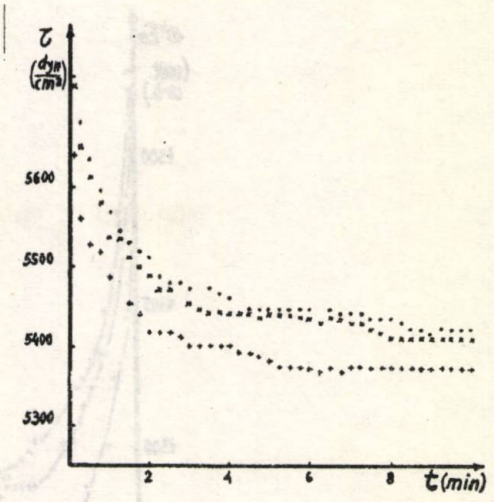


Fig.4. Dependenţa tensiunii de forfecare de timpul de forfecare la viteza de forfecare de 227,8 s^{-1}, la temperatura de 51,5°C şi timpi de relaxare de 10 min
. . . . a doua determinare
xxxx a patra determinare
++++ a cincea determinare

Figurile 2,3 şi 4 mai prezintă de asemenea şi influenţa istoriei solicitărilor cărora a fost supusă substanţa analizată. Proporţionalitatea viscozităţii dinamice cu tensiunea de forfecare η = const.τ permite calcularea coeficientului tixotropic de destructurare cu timpul d η_0/ d(ln t), evidenţiind viteza de destructurare mai mare decît viteza de restructurare.

Efortul de forfecare aplicat soluţiei concentrate avînd ca efect, în timp, distrugerea unor anumite structuri

Tabelul 2

VALORILE COEFICIENTULUI TIXOTROPIC MEDIU DE DESTRUCTURARE ALE REZIDUULUI CT PENTRU DIFERIŢI TIMPI DE RELAXARE ANTERIORI MĂSURĂTORILOR

Numărul experimentului	Timpul de relaxare, s	d τ / d (ln *t*), dyn / cm^2 . ln s
1	600	- 53,84
2	600	- 44,86
3	60	- 26,92
4	60	- 17,94
5	1800	- 53,84
6	3600	- 62,81

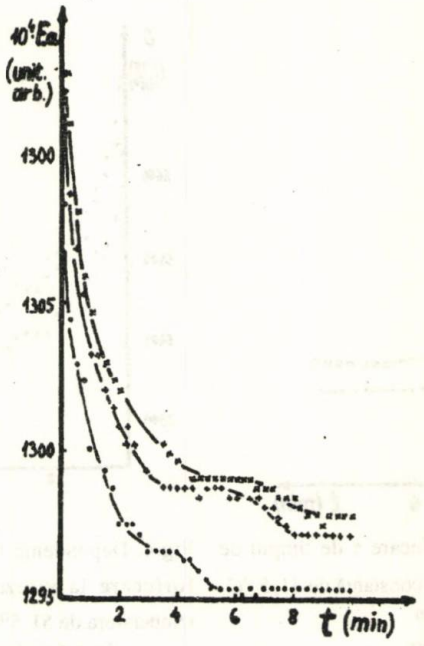


Fig.5. Dependenţa energiei de activare la curgere E_a de timpul de forfecare t la viteza de forfecare de 227,8 s^{-1}, la temperatura de 51,5 ^oC şi timpi de relaxare de 10 min.
xxx a doua determinare, +++ a patra determinare,
. . . a cincea determinare.

prezente în soluţie şi orientarea elementelor rezultate prin desfacerea asociaţiilor, determină comportamente diferite în curgere explicate de variaţia energiei de activare la curgere (fig.5), care prezintă " paliere" în timp pentru reziduul CT.

Energia de activare aparentă a curgerii este evaluată cu ajutorul expresiei de tip Arrhenius pentru temperatura reziduului de 515^oC.

Creşterea timpului de solicitare a materiei prime favorizează creşterea anizotropiei, fapt ce duce la obţinerea cocsului anizotrop.

Bibliografie

1. PETREA, I. şi IONESCU, M., Fizica elastomerilor- reologie, Ed.Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1981.
2. SACKMANN, L.A., GEBEL, C., REITZER, H. şi SCRIVENER, O., Rheol. Acta, **13**, nr.2, 1974, p.173.
3. MOTOTSUGU, SAKAI, MICHIO INAGAKI, Carbon, **12**, nr.1, 1981, p.37
4. TUDOSE, R.Z., VOLINTIRU, T., ASANDEI, N., LUNGU, M., MERICĂ şi IVAN, G., Reologia compuşilor macromoleculari, Ed.Tehnică, Bucureşti, 1987

Intrat în redacţie : 23 V 1991

DINU ZĂVOIANU
ION CIOCĂZANU
SPIRIDON MOGA-GHEORGHE

Structura şi reactivitatea azoderivaţilor

Căldura de combustie şi de formare a unor izoxazolilazoderivaţi

C.Z.: 547.235.2

The combustion heat, as well as that for the formation of some Isoxasolylazoderivates is determined, in order to establish the relationship between the azoderivatives structure and reactivity. The data obtained so far show that the molecular structure influences the respective azoderivatives formation heats.

Intr-o serie de lucrări [1-4] s-a studiat comportarea în reacţia de hidroliză alcalină a unor serii de nitrili şi amide α,β-nesaturate, constatîndu-se influenţa exercitată de către electronii π asupra valorilor constantelor de viteză şi parametrilor de activare.

Intr-o altă serie de lucrări [5-13], s-a constatat influenţa exercitată de către substituenţii respingători sau atrăgători de electroni din molecula nitrililor, amidelor şi acizilor α, β -nesaturaţi asupra valorilor căldurilor de combustie şi de formare. Rezultatele obţinute au servit la studiul hidrolizei aminonitrililor secundari în formarea prebiotică a aminoacizilor [14].

In această lucrare sînt prezentate în continuare cercetările privind relaţiile între structura şi reactivitatea compuşilor organici. şi rezultatele obţinute prin determinarea căldurilor de combustie şi de formare la următorii izoxazolilazoderivaţi: 4-(fenilazo)-5-hidroxi-3-metilizoxazol, 5-hidroxi-3-metil-4/(4-metilfenil)azo/-izoxazol, 4-/(4-bromfenil)azo/-5-hidroxi-3-metil-izoxazol, 4-/(4-clorfenil)azo/-5-hidroxi-3-metil-izoxazol, 4-/(3-clorfenil)azo/-5-hidroxi-3-metil-izoxazol, 5-hidroxi-3-metil-4/(4-nitrofenil)azo/-izoxazol, 5-hidroxi-3-metil-4-/(3-nitrofenil)azo/-izoxazol, 5-hidroxi-3- metil-4- /(2-nitrofenil)azo/-izoxazol, 3-/(4-hidroxifenil)azo-5-metil-izoxazol, 3-/4-/(2-hidroxietil)-(2-cianoetil)amino/-fenil-azo/-5-metil-izoxazol, 3-fenil-4-(fenilazo)-5-hidroxi-izoxazol, 3-fenil-5-hidroxi-4/(2-nitrofenil)azo/-izoxazol, 4-/(4-clor-2-nitrofenil)azo/-3-fenil-5-hidroxi-izoxazol, 4-/(2-clor-4-nitrofenil)azo/-5-hidroxi-3(4-metilfenil)-izoxazol şi 3-(4-clorfenil)-5-hidroxi-4-/(4-metil-2-nitrofenil)azo/-izoxazol.

Partea experimentală

Determinarea căldurilor de combustie a fost efectuată într-o bombă calorimetrică (tip Gallenkampf). Prin intermediul unui sistem de termistoare legate în serie, cele două incinte ale aparatului sînt aduse tot timpul la aceeaşi temperatură. Sistemul calorimetric este prevăzut cu un termometru cu mercur, gradat cu sutime de grad, la care, cu ajutorul unui dispozitiv optic auxiliar, se poate determina temperatura cu o precizie de 0,002-0,003°C. Iniţierea reacţiei de combustie s-a făcut prin utilizarea unui fir de crom-nichel şi a unui fir de bumbac, cu caracteristicile cunoscute [5]. Determinările au fost efectuate în atmosferă de oxigen (25 atm), la temperatura de 298,15 K.

Echivalentul caloric al sistemului a fost stabilit la valoarea de 510,57 cal/°C prin efectuarea combustiei acidului benzoic [15].

Prof.dr.chim. DINU ZĂVOIANU, conf.dr.chim. ION CIOCĂZANU şi dr.chim. SPIRIDON MOGA -_GHEORGHE, Universitatea-Bucureşti, Facultatea de Chimie.

Calcularea căldurii de combustie la volum constant ΔcU^{o} a fost făcut prin utilizarea relaţiei:

$$\Delta cU^{o} = C\Delta T - Q_1 - Q_2$$

unde:

C este capacitatea calorică a sistemului, cal /^{o}C;

Q_1 - căldura degajată la arderea firului de bumbac, cal;

Q_2 - căldura dagajată la arderea firului de crom-nichel, cal;

ΔT - variaţia de temperatură înregistrată în timpul combustiei.

Căldura de combustie a substanţelor studiate a mai fost corectată datorită formării acidului azotic (în cazul substanţelor cu azot) [15].

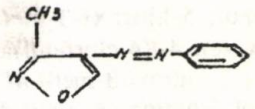
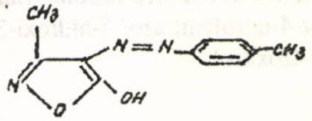
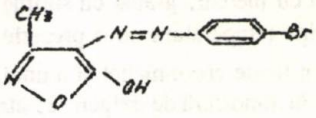
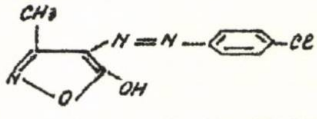
Căldura de combustie la presiune constantă (ΔcH^{o}) a fost calculată din căldura de combustie la volum constant (ΔcU^{o}), avîndu-se în vedere variaţia stoichiometrică a numărului de moli de gaze participante la reacţie.

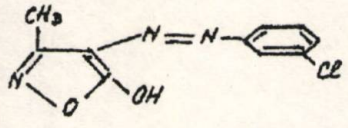
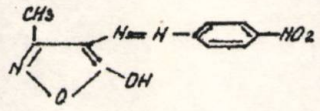
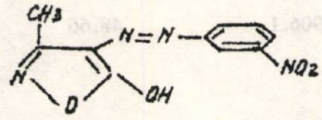
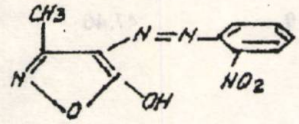
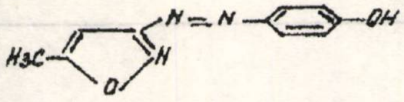
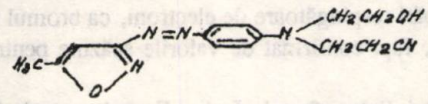
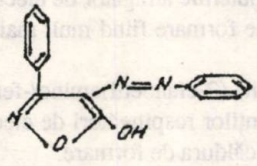
Căldura de formare a unei substanţe cu formula generală $C_aH_bN_cO_dX_e$ se determină din căldura sa de combustie (ΔcH^{o}) potrivit legii lui Hess, folosind relaţia:

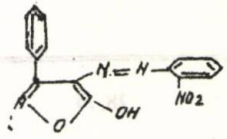
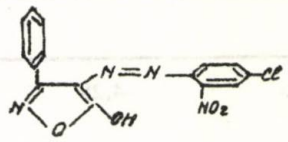
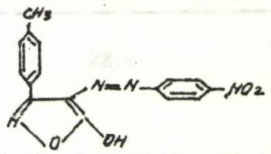
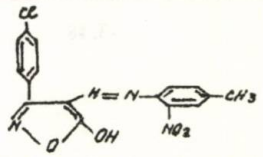
$$\Delta fH^{o} = -\Delta cH^{o} - a\Delta fH^{o}_{CO_2} - \frac{(b-x)}{2} + \Delta fH^{o}_{H_2O} \quad (1) \quad \frac{x}{2}\Delta fH^{o}_{HX}$$

unde: $\Delta fH^{o}_{CO_2}$, $\Delta fH^{o}_{H_2O}$ (1) şi ΔfH^{o}_{HX} sînt căldurile de formare cunoscute [15] ale dioxidului de carbon, apei şi acidului halogenat obţinut. Căldurile standard de combustie şi de formare a substanţelor studiate sînt consemnate în tabelul 1.

Tabelul 1

Izoxazolul	Formula brută	$-\Delta H^{o}_{c}$, kcal/mol	ΔH^{o}_{f}, kcal/mol
 4-(Fenilazo) - 5 - hidroxi-3-metil-izoxazol	$C_{10}H_9N_3O_2$	1257,6	9,66
 5-Hidroxi-3-metil-4-/(4-metilfenil)azo/- - izoxazol	$C_{11}H_{11}N_3O_2$	1415,3	4,99
 4-/(4-Bromfenil)azo/-5-hidroxi--3-metil-izoxazol	$C_{10}H_8BrN_3O_2$	1211,2	27,23
 4-/(4-Clorfenil)azo/-5-hidroxi-3-metil-izoxazol	$C_{10}H_8ClN_3O_2$	1221,8	31,14

Izoxazolul	Formula brută	$-\Delta H_c^o$, kcal/mol	ΔH_f, kcal/mol
 4-/(3-Clorfenil)azo/-5-hidroxi-3--metil-izoxazol	$C_{10}H_8ClN_3O_2$	1219,4	28,74
 5-Hidroxi-3-metil-4-/(4-nitro-fenil)azo/ /-izoxazol	$C_{10}H_8N_4O_4$	1209,5	-4,28
 5-Hidroxi-3-metil-4-/(3-nitro-fenil)azo/ -izoxazol	$C_{10}H_8N_4O_4$	1204,9	-8,88
 5-Hidroxi-3-metil-4-/(2-nitro-fenil)azo/ /-izoxazol	$C_{10}H_8N_4O_4$	1210,3	-3,48
 3-/(4-Hidroxifenil)azo/-5-metil-izoxazol	$C_{10}H_9N_3O_2$	1266,1	18,16
 3-/4-/(2-Hidroxietil)-(2-cianoetil)amino/ fenil-azo/-5-metil-izoxazol	$C_{15}H_{17}N_5O_2$	1991,9	0,43
 3-Fenil-4-(fenilazo)-5-hidroxi-izoxazol	$C_{15}H_{11}N_3O_2$	1828,3	41,79

Izoxazolul	Formula brută	ΔH_c^o, kcal/mol	ΔH_f, kcal/mol
 3-Fenil-5-hidroxi-4-/(2-nitro-fenil) azo/ - izoxazol	$C_{15}H_{10}N_4O_4$	1780,9	28,55
 4-/(4-Clor-2-nitrofenil) azo/-3-fenil-5-hidroxi--izoxazol	$C_{15}H_9ClN_4O_4$	1741,4	46,33
 4-/(2-Clor-4-nitrofenil)azo/-5 - hidroxi-3-(-metilfenil)-izoxazol	$C_{16}H_{11}ClN_4O_4$	1906,1	48,66
 3-(4-Clorfenil)-5-hidroxi-4-/(4-metil-2-nitrofenil)azo/-izoxazol	$C_{16}H_{11}ClN_4O_4$	1904,9	47,46

Interpretarea rezultatelor

Din datele consemnate în tabelul 1 se observă că o valoare scăzută a căldurii de formare arată că substanţa respectivă conţine legături puternice, deci are o stabilitate mare. Examinînd, în general, aceste date, se remarcă că substituirea hidrogenului din nucleul aromatic cu grupări respingătoare de electroni, ca bromul şi clorul duce la o stabilizare a moleculei izoxazolilazoderivatului, fapt confirmat de valorile scăzute pentru căldura de formare.

Se observă diferenţa între brom şi clor, datorită antagonismului dintre efectul *-I* şi *+E*, mai puternic în cazul clorului. In cazul derivaţilor cloruraţi se constată diferenţe de poziţie, care se datoresc probabil faptului că în poziţia meta clorizoxazolilazoderivatului se manifestă numai efectul *-I* al clorului, ceea ce duce la valori mai mici pentru căldura de formare. O constatare interesantă se poate face în cazul izoxazolilazoderivaţilor substituiţi cu gruparea nitro, care prezintă un efect puternic atrăgător de electroni-*I* şi *-E* în poziţia orto şi para şi numai *-I* în poziţia meta, valorile căldurilor de formare fiind mult mai scăzute decît în cazul izoxazolilazoderivatului nesubstituit.

In cazul 3-/(4-hidroxifenil)azo/-5-metil-izoxazolului şi 3-/4-(2-hidroxietil)-(2-cianoetil)amino/-fenil-azo/-5-metil-izoxazolului se observă influenţa efectelor electronice ale substituenţilor respingători de electroni în sensul stabilizării moleculelor respective, obţinîndu-se valori scăzute pentru căldura de formare.

Introducerea în molecula izoxazolilazoderivatului a unei grupări fenil în poziţia 3 determină o stabilizare a moleculei (căldura de formare mai mare).

Pentru derivatul cu gruparea nitro în poziţia 2 se constată scăderea valorii căldurii de formare, ca urmare a efectelor *-I* şi *-E*, care se suprapun în poziţia orto, pentru ca în cazul introducerii clorului în poziţia 4 să se constate o creştere a valorii căldurii de formare datorită efectului +E.

Influenţa efectului respingător de electroni $+I$ şi $+E$ se manifestă în cazul ultimilor doi termeni studiaţi, 4-/(2-clor-4-nitrofenil)azo/-5-hidroxi-3-(4-metilfenil)-izoxazol şi 3-(4-clorfenil)-5-hidroxi-4-/(4-metil-2-nitrofenil)azo/-izoxazol, care prezintă valori crescute pentru căldura de formare.

In concluzie, în această lucrare au fost puse în evidenţă influenţele exercitate de către efectele electronice ale diverşilor substituenţi din molecula izoxazolilazoderivaţilor asupra stabilităţii acesteia.

Bibliografie

1. ZĂVOIANU, D., Chem.Oil Gass in Rom., **4**, 1960, p.16
2. ZĂVOIANU, D. şi CAVADIA, E., Rev.Chim., (Bucureşti), **22**, nr.2, 1971, p.129
3. ZĂVOIANU, D., Anal.Seria St.Naturii, Univ.Bucureşti, **2**, 1971, p.183
4. ZAVOIANU, D. şi BORNAZ, C., Rev.Chim., (Bucureşti), **28**, nr.6, 1977, p.518
5. CIOCĂZANU, I., DOGARU, V. şi ZĂVOIANU, D. Rev.Chim., (Bucureşti), **27**, nr.1, 1976, p.4
6. CIOCĂZANU, I., DOGARU, V. şi ZĂVOIANU, D., Rev.Roum.Chim., **22**, 1977, p.309
7. CIOCĂZANU, I., DOGARU, V., BORNAZ, C., MOGA-GHEORGHE, S., şi ZĂVOIANU, D., Rev.Chim., (Bucureşti), **29**, nr.2, 1978, p.114
8. ZĂVOIANU, D., PERIŞANU, S., MOGA-GHEORGHE, S., BORNAZ, C.,GAMAN, V. şi RĂDULESCU, A., Rev.Chim., (Bucureşti), **33**, nr.5, 1982, p.433
9. ZĂVOIANU, D., PERIŞANU, S., MOGA-GHEORGHE, S. şi BORNAZ, C, Rev.Chim., (Bucureşti), **34**, nr.10, 1983, p.987
10. ZĂVOIANU, D., CIOCĂZANU, I., MOGA-GHEORGHE, S., CUZA,O. şi BORNAZ, C., Rev.Chim., (Bucureşti), **36**, nr.6, 1985, p.210
11. ZĂVOIANU, D., CIOCĂZANU, I., MOGA-GHEORGHE, S. şi BORNAZ, C., Rev.Chim., (Bucureşti), 37, nr.11, 1986, p.960
12. ZĂVOIANU, D., CIOCĂZANU, I., MOGA-GHEORGHE, S. şi BORNAZ, C., Rev.Chim., (Bucureşti), **39**, nr.6, 1988, p.487
13. ZĂVOIANU, D., CIOCĂZANU, I., MOGA-GHEORGHE, S. şi BORNAZ, C., Rev.Chim., (Bucureşti), **41**, nr.3, 1990, p.234
14. BEJAUD, N., MION, L., TAILLADES, J.,COMMEYRAS, Tetrahedron, **31**, nr.5, 1975, p.403
15. ROSSIN, F.D., Experimental Thermochemistry, Interscience Publishers Inc., New York, 1956

Intrat în redacţie : 20 II 1991

NICOLAE ANTOHE
CONSTANTIN BUDEANU
GHEORGHE SURPĂŢEANU
MARIANA POPA
VASILE LUPU
STELIANA CREŢU

Studiu teoretic şi experimental privind reacţiile dintre izotiocianaţii aromatici şi acidul ε-aminocapronic

C.Z : 547.52

The first part of this paper consisted in a theoretical study of the ortho-, meta- and para-tolyl isothiocyanates. Thus the total atomic charges and the atomic orbital coefficients of the N, C and S atoms in the isothiocyanic group were calculated, by using the EHT (extended Huckel) molecular orbitals calculation method.
The theoretical data suggest that the studied isothiocyanates react with the nucleophilic reagents through the carbon atom of the isothiocyanic group. Experimentally thiourea derivatives of the (8) type are obtained in the reaction between the phenyl iso-thiocyanate, ortho-. meta- and paratolyl isothiocyanates, phenyl paraiodine - and parabromine-isothiocyanates with ε-aminocapronic acid.

În literatura de specialitate există date teoretice privind reactivitatea izotiocianaţilor aromatici.

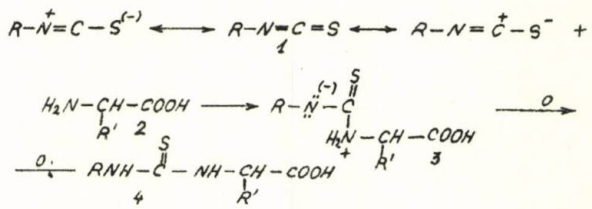
Diagrama moleculară a izotiocianatului de fenil stabilită cu ajutorul spectrelor electronice şi a metodei MO/LCAO este în concordanţă cu comportarea chimică a acestui compus.

Densitatea electronică scăzută (0, 714) de pe atomul de carbon al grupei NCS indică o reactivitate crescută a acestuia faţă de agenţii nucleofilici de reacţie, cum ar fi : OH^-, RNH_2, ROH.

La aceeaşi concluzie se ajunge dacă se analizează valorile delocalizărilor electronice din molecula izotiocianatului de fenil.

Experimental se constată că izotiocianaţii aromatici reacţionează cu diverşi agenţi nucleofilici de reacţie cum ar fi : alcooli, fenoli, acizi carboxilici, amine, hidrazine [2, 3].

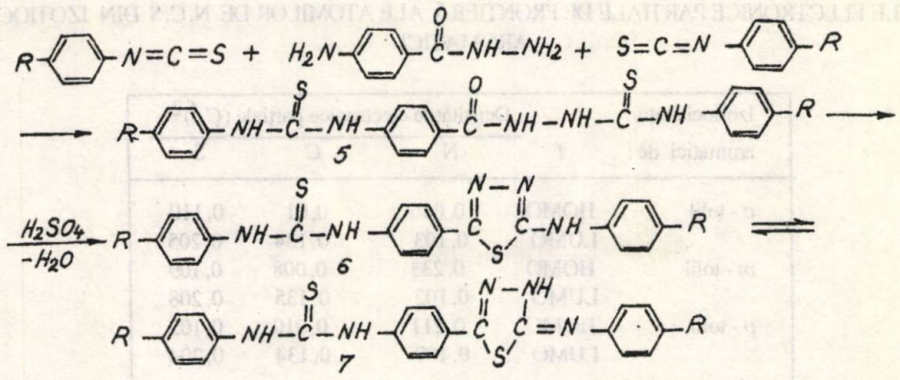
În literatura de specialitate [4, 5] se menţionează reacţiile dintre izotiocianaţii aromatici şi α- aminoacizi alifatici cu formarea derivaţilor de tipul (4), conform schemei de reacţie :



Derivaţii tioureei de tipul (4) pot suferi uneori reacţii de ciclizare în urma cărora se obţin diazoli.

Izotiocianaţii aromatici reacţionează în mod analog cu aminoacizii aromatici, sau cu derivaţi ai acestora cum ar fi hidrazida acidului *p*-aminobenzoic, ducînd la derivaţi de tiodiazoli (7) :

Dr.chim.NICOLAE ANTOHE, ing.MARIANA POPA şi fiz.VASILE LUPU, Centrul de Cercetări pentru fibre chimice - Săvineşti
Prof.dr.doc.CONSTANTIN BUDEANU şi dr.ing.GHEORGHE SURPĂŢEANU, Institutul Politehnic - Iaşi. Facultatea de Chimie Industrială.
Prof.dr.ing. STELIANA CREŢU, Academia de Studii Economice - Bucureşti. Facultatea de Management



Rezultate şi discuţii

În prima parte a acestei lucrări s-a propus un studiu teoretic privind reactivitatea orto-, meta- şi para-tolilizotiocianaţilor. Se ştie că în baza teoriei perturbaţiei generalizate [3], reacţiile chimice se împart în două clase : reacţii de tip donor/acceptor şi reacţii de schimb.Ceea ce contează în alegerea tipului de reacţie sînt diferenţele dintre energiile orbitalelor moleculare ocupate şi neocupate ale reactanţilor, precum şi dintre sarcinile totale ale centrelor de reacţie.

La rîndul lor, reacţiile donor/acceptor se împart în reacţii controlate de sarcină şi reacţii controlate de orbitale.

Pentru a se putea afirma că un centru de reacţie dintr-o moleculă este susceptibil să participe la o reacţie controlată de sarcină sau de orbitale, trebuie să se calculeze sarcina atomică totală a centrului de reacţie şi pătratul coeficientului orbitalului atomic al centrului de reacţie $(C_r^f)^2$ corespunzător orbitalelor moleculare de frontieră, unde : *r*, reprezintă centrul de reacţie, iar *f* poate fi orbital HOMO (orbital molecular neocupat cu energia cea mai ridicată), sau orbital LUMO (orbital molecular neocupat cu energia cea mai joasă). Mărimea $(C_r^f)^2$ este cunoscută sub numele de densitate electronică parţială de frontieră [8-11].

Făcînd apel la densităţile electronice parţiale şi la sarcinile atomice totale s-a încercat să se stabilească pe cale teoretică, cum se comportă unii izotiocianaţi aromatici în reacţie cu diverşi agenţi nucleofilici. În acest sens, s-au calculat sarcinile atomice totale şi coeficienţii orbitalelor atomice din orbitalele moleculare de frontieră, făcîndu-se apel la metoda de calcul EHT (Huckel extinsă) [13]. Calculele au fost realizate pe un calculator Felix C - 256.

În tabelul 1 sînt prezentate valorile coeficienţilor orbitalelor atomice ale atomilor de azot, carbon şi sulf ai grupării izotiocianice în vederea stabilirii semnului acestora.

Un interes deosebit prezintă densităţile electronice parţiale de frontieră pe atomii care ar putea fi implicaţi

Tabelul 1

COEFICIENŢII ORBITALELOR ATOMICE ALE ATOMILOR DE N, C, S ŞI AI GRUPĂRII IZOTIOCIANICE DIN ORBITALELE MOLECULARE DE FRONTIERĂ

Izotiocianaţii aromatici de :	Orbitalul molecular	Coeficienţii orbitalelor atomice		
		N	C	S
p - tolil	HOMO	- 0,4597	- 0,1024	+ 0,3249
	LUMO	- 0,3300	+ 0,3663	- 0,4518
m - tolil	HOMO	- 0,4830	- 0,0935	+ 0,3306
	LUMO	- 0,3201	+ 0,3686	- 0,4563
o - tolil	HOMO	- 0,4730	- 0,1000	+ 0,3321
	LUMO	- 0,3218	+ 0,3665	- 0,4587

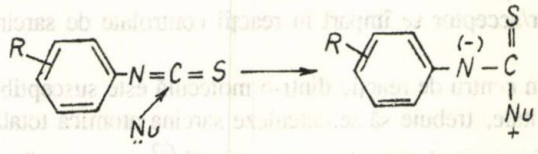
Tabelul 2

DENSITĂŢILE ELECTRONICE PARŢIALE DE FRONTIERĂ ALE ATOMILOR DE N, C, S DIN IZOTIOCIANAŢII AROMATICI

Izotiocianaţii aromatici de :	f	Densităţile electronice parţiale $(C_r^f)^2$		
		N	C	S
o - tolil	HOMO	0,046	0,01	0,110
	LUMO	0,103	0,134	0,205
m - tolil	HOMO	0,233	0,008	0,109
	LUMO	0,102	0,135	0,208
p - tolil	HOMO	0,211	0,010	0,105
	LUMO	0,109	0,134	0,204

în reacţiile dintre izotiocianaţi şi agenţii nucleofilici (tabelul 2).

După valorile sarcinilor atomice totale , agenţii nucleofilici vor reacţiona cu tolilizotiocianaţii la nivelul atomului de carbon. Cu alte cuvinte, reacţiile donor/acceptor controlate de sarcină între tolilizotiocianaţi şi agenţii nucleofilici vor duce la derivaţi ai tioureei.

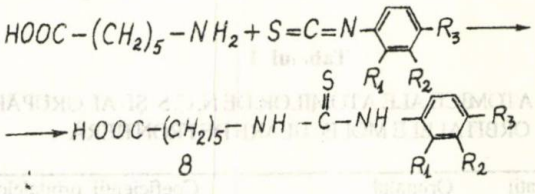


Într-o reacţie donor/acceptor controlată de orbitale, agentul nucleofilic ar trebui să atace atomul de sulf (vezi valorile $(C_r^f)^2$ din orbitalul LUMO, (tabelul 2). Experimental nu s-au găsit reacţii ale izotiocianaţilor cu agenţii nucleofilici de reacţie, care să implice un astfel de atac.

În cea de a doua parte a acestei lucrări s-a propus sintetizarea a noi derivaţi ai tioureei de tipul(4) pornind de la următorii izotiocianaţi aromatici : izotiocianatul de fenil, izotiocianatul de *orto-*, *meta-*, *para*-tolil, *para*-iod şi *para*-bromizotiocianatul de fenil şi acidul ε-aminocapronic.

Procedeul general de sinteză constă în solubilizarea izotiocianatului aromatic şi a acidului ε-aminocapronic într-un solvent potrivit şi refluxarea soluţiei omogene timp de 3-4 h.

Raportul molar de combinare dintre reactanţi este de 1 : 1 M. Randamentele reacţiilor sînt cantitative. Reacţia, după care s-au sintetizat noii compuşi, este următoarea :



În funcţie de natura şi poziţia substituentului din nucleul aromatic al moleculei de izotiocianat s-au obţinut următorii derivaţi ai tioureei :

8 a. $R_1 = R_2 = R_3 = H$

8 b. $R_1 = CH_3$, $R_2 = R_3 = H$

8 c. $R_1 = C_3 = H$, $R_2 = CH_3$

8 d. $R_1 = R_2 = H$, $R_3 = Br$.

Partea experimentală

8 a. N-fenil-N' -[5-carboxipentil] tiouree

Într-un balon de 100 ml se introduc 2 g de acid ε-aminocapronic, care se dizolvă în 50 cm^3 alcool etilic 80%. Cînd soluţia a devenit clară se adaugă 2,1 g de izotiocianat de fenil. Se refluxează pe baie de apă timp de 2 h, după care se distilă alcoolul. În balon rămîne un produs de culoare albă. Produsul se spală de mai multe ori cu ciclohexan, după care se recristalizează din tetrahidrofuran. Rezultă un compus de culoare albă cu p.t. = 82^0C. Randamentul este cantitativ. Compusul este solubil în eter etilic, alcool etilic, tetrahidrofuran la cald, acetonitril şi insolubil în apă, eter de petrol, ciclohexan, tetraclorură de carbon.

În urma analizei elementare a compusului (8 a.)($C_{13}H_{18}N_2O_2S$) s-au găsit următoarele valori pentru C şi N:

	C %	N%
Calculat	58,6	10%
Găsit	58,77	10,21

Frecvenţa benzilor observate în spectrul IR (cm^{-1}) este:

3400	3250	(νNH)	3000,	2900	(νCH)	1715	(νC=0)
1590	1550	1540	(νC=C)	1410	1330	1318	1300
1280	1238	1200	1115	1075	1030	895	713
693	(νCH).						

8 b. N-o-tolil-N'-[5 - carboxipentil] tiouree

2 g de acid ε-aminocapronic se dizolvă în 50cm^3 alcool etilic 80% şi se introduc într-un balon de 100 cm^3 peste care se adaugă 2,3 g de izotiocianat de paratolil. Se refluxează timp de 3 h pe baie de apă, după care se distilă solventul. În balon rămîne un produs solid de culoare gălbuie.

Randamentul reacţiei este aproape cantitativ. Produsul solid se spală de mai multe ori cu ciclohexan pentru îndepărtarea urmelor de izotiocianat nereacţionat. Prin recristalizarea produsului din tetrahidrofuran se obţine un compus de culoare albă cu p.t.=122^0C. Compusul este solubil în dimetilformamidă, N-metilpirolidonă, alcool etilic şi metilic şi insolubil în ciclohexan, eter etilic, eter de petrol şi apă.

În urma analizei elementare s-au găsit următoarele valori pentru C, N şi H :

	C %	N%	H%
Calculat	60	10	7,1
Găsit	59,50	10,47	6,98

Frecvenţa benzilor observate în spectrul IR (cm^{-1}) este:

3450	3250	(νNH)	3000	2900	(νCH)	1715	(νC=0)
1620	1550	1475	(νC=0)	1420	1340	1270	1238
1160	1110	870	785	715	658	(νCH)	

8 c. N-m-tolil-N' - [5 - carboxipentil] tiouree

2g de acid ε-aminocapronic se dizolvă în 50 cm^3 soluţie alcoolică de 80% peste care se adaugă 2,3 g de izotiocianat de metatolil. Se refluxează timp de 4 h pe baie de apă, după care se distilă solventul. La rece precipită un compus de culoare galbenă. Se spală de mai multe ori cu eter de petrol, pentru îndepărtarea urmelor de izotiocianat.

Prin cristalizarea compusului din tetrahidrofuran se obţine un compus alb cu p.t. = 131^0C. Randamentul reacţiei este aproape cantitativ.

Compusul este solubil în dimetilformamidă, dimetilsulfoxid, N-metilpirolidonă şi insolubil în eter etilic şi eter de petrol, apă, tetraclorură de carbon.

În urma analizei elementare s-au găsit următoarele valori :

	C%	N%	H%
Calculat	60	10	7,14
Găsit	59,11	9,84	7,13

Frecvenţa benzilor observate în spectrul IR (cm^{-1}) este :

3450 3280 (νNH) 3025 2900 (νCH) 1710 (νC=O)
1600 1430 1295 1205 1160 1090 845 870 705

8. d. N-p-bromofenil - N' - [5 - carboxipentil] tiouree

1 g de acid ε-aminocapronic se dizolvă în 50 cm^3 alcool etilic 80%. Soluţiei limpezi i se adaugă 1,6 g de parabromizotiocianat de fenil şi se refluxează pe baie de apă timp de 3 h. Se evaporă solventul, iar prin răcirea soluţiei se separă un produs de culoare albă. Randamentul este aproape cantitativ. Produsul se recristalizează din cloroform, obţinîndu-se un compus de culoare albă cu p.t. = 126^0C.Compusul este solubil în dimetilacetamidă, dimetilsulfoxid, alcool etilic, metanol şi insolubil în dioxan, benzen, ciclohexan, tetraclorură de carbon.

În urma analizei elementare s-au găsit următoarele valori :

	C%	N%	H%
Calculat	47,7	8,5	4,93
Găsit	46,95	8,25	5,42

Frecvenţa benzilor observate în spectrul IR (cm^{-1}) este :

3450 3280 (νNH) 3025 2900 (νCH) 1710 (νC=O)
1590 1540 (νc=C) 1480 1410 1350 1280 1200
1110 1070 935 870 720

Concluzii

1.Aplicînd metoda de calcul ETH s-au calculat sarcinile atomice totale ale atomilor de N,C şi S din izotiocianaţii de orto -, meta- şi paratolil, precum şi coeficienţii orbitalelor atomice ale acestor atomi corespunzători orbitalelor de frontieră.

2. După valorile sarcinilor atomice totale, atomul de carbon al grupării izotiocianice este cel mai susceptibil să sufere un atac nucleofilic într-o reacţie donor/acceptor controlată de sarcină.

3. După valorile densităţilor electronice parţiale de frontieră $(C^f_r)^2$ atomul de S al grupării izotiocianice este cel mai susceptibil să sufere un atac nucleofilic într-o reacţie donor/acceptor controlată de orbitale.

4. Faptul că experimental cel mai des agenţii nucleofilici de reacţie atacă atomul de carbon al grupării izotiocianaţilor ar sugera ideea că izotiocianaţii aromatici participă la reacţii donor/acceptor controlate de sarcină.

5. Izotiocianatul de fenil, izotiocianaţii de *orto-*, *meta-* şi *para*-tolil, *para*-iod- şi *para*-bromizotiocianaţii de fenil în reacţie cu acidul ε-aminocapronic duc la derivaţi ai tioureei de tipul (8).

6. Structurile compuşilor sintetizaţi au fost stabilite pe baza analizei elementare şi a spectrelor IR.

Bibliografie

1. KAHRADNIC, R., Coll. Cz. Chem. Commun, **27**, 1962, p.23
2. PULVERMACHER, G., Chem. Ber. **27**, 1894, 613
3. PETERSON, S.A., Liebig Anallen der Chemie, 205, 1949, p.562
4. DROBNICE, A., Coll. Cz. Chem. Commun, **30**, 1965, p.1221
5.WORROLL, D.E., J. Am. Soc. **50**, 1928, p.1456
6. BUDEANU, C.H. şi CIUGUREANU, C., An. St. Univ. Iaşi, S I C XV, 1, 1969
7. KLOPMAN, G., Chemical Reactivity and Reaction Paths. John Wiley Sons, New York, 1974
8. FUKUI , K. şi FUJIMITO, H., Bull. Chem. Soc. Japan, **39**, 1966, p.2116
9. FUKUI, K. şi FUJIMOTO, H., Bull. Chem. Soc. Japan, **40**, 1967, p.2019
10. FUKUI K., Molecular Orbitals in Chemistry, Physics and Biology, Academic Press., New York, 1964
11. KLOPMAN, G., J.Am. Chem. Soc., **90**, 1968, p.223
12.SALEM, L., J.Am.Chem.Soc., **90**, 1968, p.553
13. HOFFMANN, R., J.Chem. Phys., **39**, 1963, p.1397

Intrat în redacţie : 21.IX.1991

RODICA - MARIANA ION

Studiul spectrofotometric al reacţiei de fotodegradare a tetraarilporfinelor

Efectul meso -substituentului

C.Z. : 541.14

Among the more used photosensitizers in solar energy coversion , there is the porphyrins class.
The influence of meso-substituent on photodegradation reaction rate, is studied with the help of the four molecular orbitals theory and Hammett constants.
Studies on porphyrins with some meso-substituent, ie. phenyl, amino-phenyl, sulpho-phenyl, nitro-phenyl, naphtyl, are realised.

In practica chimică, s-a constatat că vitezele multor procese catalitice şi reacţii fotoasistate mediate de tetraarilporfine, depind de structura şi proprietăţile electronice ale macrociclului porfirinic. Acestea din urmă pot fi controlate prin alegerea unei structuri porfirinice corespunzătoare cu o stabilitate adecvată, sau prin selectarea mediului în care porfirina interacţionează.

Structura electronică a ciclului porfirinic poate fi influenţată şi prin modificarea substituţiei periferice (introducerea unui anumit meso-substituent).

In această lucrare se studiază efectul *meso* -substituentului asupra sistemului de electroni π ai macrociclului porfirinic şi relaţia existentă între structura *meso* -substituentului şi reactivitatea porfirinelor.

Se explică influenţa *meso* -substituentului asupra fotodegradării porfirinelor prin prizma efectelor inductive, conjugative şi de substituent (constante Hammett).

Partea experimentală

Materiale utilizate

S-a studiat un set de tetraarilporfine, sintetizate în laborator după metodele expuse în literatură, astfel:

- tetrafenilporfina (TPP) s-a preparat după metoda A d l e r şi L o n g o [1] şi s-a purificat cu 2,3-dicloro-5,6- dicianobenzochinonă [2] ;
- tetranaftilporfina (TNP) s-a preparat după A d l e r [1], alfa- naftaldehida utilizată, fiind sintetizată pornind de la naftalină [3,4];
- tetra(*p* -sulfofenil)porfina(TSPP) s-a preparat după F l e i s c h e r [5]
- tetra (*p* -nitrofenil) porfina (TNPP) s-a preparat după metoda expusă de T h o m a s [6]
- tetra (*p* -aminofenil) porfina (TAPP) s-a preparat după A d l e r [7].

Solvenţii utilizaţi au fost:

- benzen (Reactivul) purificat prin distilare şi uscare pe sodiu metalic;
- piridina (Merck) uscată pe KOH.

Aparatura şi tehnica de lucru

Spectrele de absorbţie în UV-VIS s-au efectuat cu spectrofotometrul SPECORD M-40, KARL ZEISS JENA şi cu spectrofotometrul UV-VIS, de tip KARL ZEISS JENA.

Analiza spectrală a porfirinelor studiate s-a realizat cu şi cu fotocolorimetrul SPECOL 10 KARL ZEISS

Chim. RODICA MARIANA ION, ZECASIN S.A. - Bucureşti

Tabelul 1

Porfirina	λ absorbţie, nm	ε abs x 10^{-3} M^{-1} cm	Solvent utilizat
TPP	647 592 548 515 485 419	3,4 5,3 8,1 18,7 3,4 478	Benzen
TNP	649 587 546 512 483 423	6,4 8,4 7,9 26,8 8,5 417	Benzen
TNPP	647 593 554 518 487 428	3,4 6,5 9,6 19,3 5,0 250	Piridină
TSPP	634 579 552 515 413	3,52 6,39 7,14 16,8 495	Apă
TAPP	657 600 561 524 493 430	3,5 3,0 7,2 8,5 3,3 210	Piridină

JENA. Iradierea porfirinelor s-a realizat cu o lampă cu vapori de mercur de 250 W de medie presiune (tip ROMLUX)

Rezultate şi discuţii

In tabelul 1 se prezintă maximele de absorbţie ale tuturor porfirinelor studiate şi coeficienţii de extincţie corespunzători.

Aceste porfirine au fost supuse iradierii cu o lampă cu vapori de mercur de 250W, în prezenţa oxigenului atmosferic şi în solvenţi adecvaţi pentru solubilizare şi s-a constatat acelaşi proces de fotodegradare oxidativă cunoscut la această clasă de compuşi, care constă în fotodecolorarea soluţiei de porfirină şi apariţia unei grupări cetonice [8,9].

In figura 1 se prezintă scăderea concentraţiei de tetraarilporfină pe parcursul iradierii.

In urma acestui proces de iradiere apare o modificare de structură a porfirinelor studiate, modificare reflectată şi de spectrele în IR.

Se constată că în toate cazurile, apare frecvenţa specifică grupării cetoamidice(în jurul valorii de 1700 cm^{-1}), şi de asemenea, se observă că apare o intensificare şi lărgire a benzilor din domeniul 3 000- 4 000 cm^{-1}[10].

Toate aceste observaţii, denotă ruptura ireversibilă a macrociclului porfirinic.

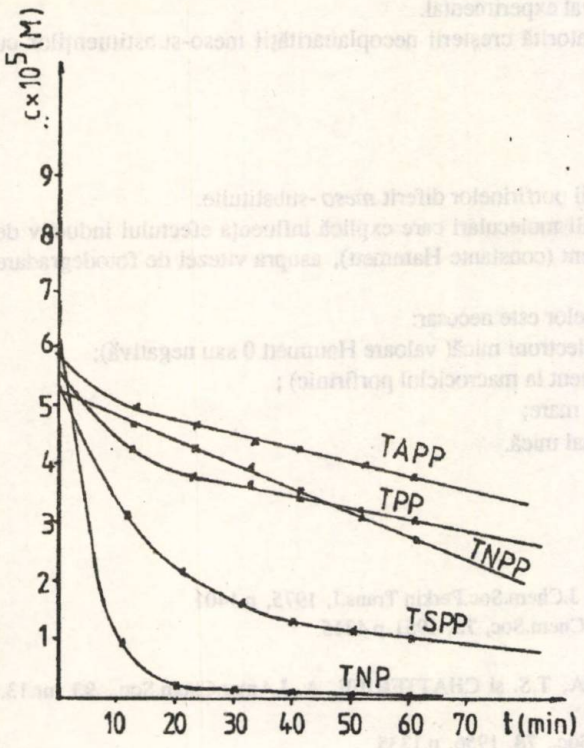


Fig.1. Scăderea concentraţiei de tetraarilporfină pe parcursul procesului de iradiere.

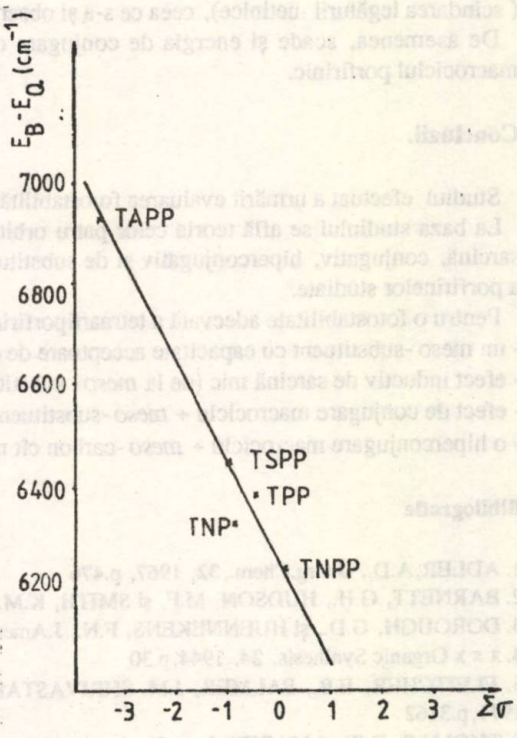


Fig.2. Variaţia parametrului $E_B - E_Q$ cu suma constantelor Hammett pentru meso - substituenţii unor tetraarilporfine.

La baza interpretării influenţei *meso* -substituenţilor asupra structurii electronice a macrociclului, se află modelul celor patru orbitali [11], care confirmă ipoteza că numai orbitalele a_{2u} sînt afectate de meso-substituenţi.

Meso -substituenţii produc un efect inductiv de sarcină asupra sistemului de electroni π ai macrociclului porfirinic, şi , de asemenea, produc un fenomen de amestecare a orbitalelor macrociclului cu cele ale meso-carbonului (fenomen denumit hiperconjugare). Această hiperconjugare determină delocalizarea sarcinii macrociclului faţă de meso-carboni şi totodată micşorează repulsia electron-electron şi deci şi interacţiunea configuraţională.

In modelul celor patru orbitali, stările electronice Q şi B rezultă din tranziţiile $\pi \rightarrow \pi^*$, de la orbitalele moleculare complet ocupate a_{1u} (π) şi a_{2u} (π) la orbitalul neocupat eg(π^*).Energia de separare a tranziţiilor O-O a stărilor Q şi B, se corelează bine cu suma constantelor Hammett pentru substituenţii ciclului (fig.2).

Constanta Hammett (σ) este o măsură a efectului meso-substituentului asupra modificării densităţii de sarcină electronică în centrul de reacţie.

O valoare negativă indică o creştere a densităţii electronice, iar o valoare pozitivă indică o descreştere a densităţii electronice. Cu cît constanta Hammett a unui substituent creşte, se intensifică efectul substituentului asupra densităţii electronice [12,13,14]. Amestecarea orbitalilor *p* ai carbonului *meso*-substituent creşte cu creşterea constantelor Hammett şi conduce la concluzia că energia orbitalelor a_{2u} ar trebui să crească şi ea.

Substituenţii cu capacitate acceptoare de electroni mai mare(constanta Hammett pozitivă şi crescătoare) provoacă o mai mare destabilizare a orbitalului afectat(a_{2u} de la meso-carbon) şi sarcina indusă devine mai delocalizată, iar energia de conjugare scade.

Deci cu cît constanta Hammett va creşte, va creşte şi viteza de fotodegradare a macrociclului porfirinic

(scindarea legăturii metinice), ceea ce s-a şi observat experimental.

De asemenea, scade şi energia de conjugare datorită creşterii necoplanarităţii meso-substituenţilor cu macrociclul porfirinic.

Concluzii.

Studiul efectuat a urmărit evaluarea fotostabilităţii porfirinelor diferit *meso* -substituite.

La baza studiului se află teoria celor patru orbitali moleculari care explică influenţa efectului inductiv de sarcină, conjugativ, hiperconjugativ şi de substituent (constante Hammett), asupra vitezei de fotodegradare a porfirinelor studiate.

Pentru o fotostabilitate adecvată a tetraarilporfirinelor este necesar:

- un meso -substituent cu capacitate acceptoare de electroni mică(valoare Hammett 0 sau negativă);
- efect inductiv de sarcină mic (de la *meso* - substituent la macrociclul porfirinic) ;
- efect de conjugare macrociclu + *meso* -substituent mare;
- o hiperconjugare macrociclu + *meso* -carbon cît mai mică.

Bibliografie

1. ADLER, A.D., J.Org.Chem., **32**, 1967, p.476
2. BARNETT, G.H., HUDSON, M.F, şi SMITH, K.M., J.Chem.Soc.Perkin Trans.I, 1975, p.1401
3. DOROUGH, G.D., şi HUENNEKENS, F.N., J.Amer.Chem.Soc, **73**, 1951, p.4315
4. x x x Organic Synthesis, **24**, 1944, p.30
5. FLEITCHER, E.B., PALMER, J.M. SHRIVASTARA, T.S. şi CHATTERJEE, A., J.Amer.Chem.Soc., **93**, nr.13, 1971, p.3162
6. THOMAS, D.W. şi MARTELL, A.E., J.Amer.Chem.Soc., **78**, 1956, p.1335
7. ADLER, A.D., J.Amer.Chem.Soc., **97**, 1975, p.2132.
8. ION, R.M.- lucrare nepublicată.
9. ION, R.M., TEODORESCU, L. , MANDRAVEL C., VOLANSKI, E., şi HILLEBRAND, M., Rev. Chim., (Bucureşti), nr.2.1990, p.129
10. ION, R.M. şi MANDRAVEL, C.- lucrare nepublicată
11. SHELNUTT, J.A. şi ORTIZ, V., -J.Phys.Chem., **89**, 1985, p.4733
12. HAMMETT, I.P., -Physical Org.Chem., Mc.Graw-Hill, N.Y, **7**, 1940
13. HANSCH, C. şi LEO, A. , Chemistry and Biology, J.Willey and Sons.Inc., N.Y.1979
14. WIBERG, K.B., Phisical Organic Chemistry, J.Willey and Sons, Inc. N.Y., London, Sydney, 1964.
15. SALEM, L., The M.O Theory of conjugated systems., W.A, Benjamin, Inc., N.Y, Amsterdam, 1966.
16. MC DANIEL, D. şi BROWN, H.C., J.Org.Chem., **23**, 1958, p.423.

Intrat în redacţie : 13 III 1990

TRAIAN BUDIU
RODICA VĂŢULESCU
IOAN SILBERG

Complecşi ai Cu(II) şi Ni(II) cu sulfatiazolul

C.Z.: 546 - 86

This paper presents the synthesis of 2 new Cu (II) and Ni (II) metalo-organic complexes with sulphathiozole (sulphanylamidothiazole) as ligand, and the investigations performed by elementary ATG and DTG analysis, magnetic measurements and IR spectra.
The physico-chemical properties of the synthetized complexes were described and the chemical and structural formulas of the new compounds were established.

S-a constatat de către unii autori [1,2], ca efect al introducerii ionilor metalici în organism sub forma unor complecşi anorganici, că o dată aflaţi în prezenţa virusurilor (mai activi chimic decît compuşii nevirali) aceşti complecşi pot elibera ionul metalic ce se poate complexa imediat cu moleculele virale.

Deoarece virusurile conţin proteine şi unităţi de acizi nucleici, unii atomi ai acestora sînt foarte buni agenţi de coordinare sau chelatizare pentru ionii metalici, ceea ce a determinat pe unii cercetători [1] să studieze posibilităţile neutralizării sau atenuării activităţii virusurilor prin legarea lor totală sau parţială de ionii metalici, găsind că o parte din complecşii testaţi au proprietăţi anticancerigene în unele forme de cancer.

In această ordine de idei, această lucrare prezintă sintetizarea şi studiul a doi noi complecşi metal-sulfamide cu o potenţială activitate antivirală şi anume: complecşi ai Cu(II) şi Ni(II) cu sulfatiazolul (sulfanilamidotiazolul) şi este o continuare a unor preocupări anterioare ale noastre în acest domeniu [3].

In literatura de specialitate sînt cunoscuţi şi studiaţi unii compuşi de sulfamide (derivaţi de sulfanilamide) cu cuprul [4-16] şi respectiv cu nichelul [9, 10, 13, 16-21], incluzînd aici atît complecşii cu sulfamide cît şi cei micşti (cu sulfamide şi alţi liganzi organici).

Partea experimentală

Pentru prepararea complexului de Cu(II) cu sulfatiazolul s-au luat 20 g sulfatiazol farmaceutic în 500 ml apă distilată şi s-a adăugat la cald şi sub agitare continuă soluţie de amoniac c.p. 17% pînă la solvire completă (*p*H ~ 8). La soluţia caldă, slab bazică, de sulfatiazol s-au adăugat apoi repede 50 ml de soluţie azotat de cupru p.a. 20%, obţinîndu-se imediat un compus brun, care trece repede în violet-albastru. S-a continuat încălzirea cu agitare circa 30 min. PH-ul final este de ~ 4,5. Complexul obţinut s-a filtrat la cald; pentru purificare s-a spălat cu apă distilată şi alcool etilic abs., p.a. şi s-a uscat la 100°C.

In urma încercărilor de sinteză efectuate s-a constatat că pH-ul optim de formare al complexului este cuprins între valorile 4,5 - 7,5.

In ceea ce priveşte complexul nichelului (II) cu sulfatiazolul, prepararea acestuia se conduce, în general, în acelaşi mod, condiţiile de pH şi temperatură fiind aceleaşi. Pentru purificarea complexului însă, după filtrare, acesta s-a spălat cu acetonă p.a. cînd se solubilizează numai excesul de sulfamidă.

Analizele elementare pentru cei doi complecşi obţinuţi, ale căror date sînt trecute în tabelul 1, sugerează că raportul de combinare este de 1 Cu(II), (respectiv Ni(II): 2 sulfatiazol. (Pentru simplificare, cei doi complecşi apar uneori în text redaţi mai simplu, astfel: Cu(II)-(sulfatiazol)$_2$ şi respectiv Ni(II)-(sulfatiazol)$_2$).

Asupra celor doi complecşi, menţionaţi în tabelul 1, s-au efectuat în continuare studii de solubilizare, studii termogravimetrice, de magnetism şi spectre în IR.

Dr. chim. TRAIAN BUDIU şi dr. chim. RODICA VĂŢULESCU, Institutul de Chimie, Cluj - Napoca.

Tabelul 1

ANALIZA ELEMENTARĂ A Cu(II) - (SULFATIAZOL)$_2$ ŞI Ni (II) - (SULFATIAZOL)$_2$

Complexul Cu(II) - (sulfatiazol)$_2$					
Elementul	Cu	C	H	S	N
Calculat, %	10,94	37,12	2,92	22,05	14,47
Găsit, %	11,25	37,54	2,95	21,83	14,30
Complexul Ni (II) - (sulfatiazol)$_2$					
Elementul	Ni	C	H	S	N
Calculat, %	9,60	35,31	3,43	20,90	13,73
Găsit, %	9,90	35,57	3,55	20,21	13,62

Tabelul 2

DATELE ANALIZEI TERMOGRAVIMETRICE ALE Cu (II) - (SULFATIAZOL)$_2$. 1 /2H_2O

Domeniu de temperatură, °C	T.G. Temperatură °C	Pierderi Calculat, %	Găsit, %	DTA Temperatură °C Efecte endoterm.	exoterm.	Observaţii fenomene
20 la 200	--> 80 --> 190	1,55	0,62 1,56	slab slab		umiditate Cu-(sulfatiazol)$_2$.1/2H_2O --> Cu- (sulfatiazol)$_2$+ + 1/2 H_2O
200 la 240	235			slab		domeniu de stabilitate a compusului anhidru
240 la 720	420 520 570	84,75	84,63	slab (420) slab (570)	puternic (520)	formare şi pierdere de NH_3; CO_2; H_2O; SO_2; NO şi NO_2
720 la 900		13,70	14,05			reziduu analizat: CuO

Carbonul, hidrogenul, sulful şi azotul s-au determinat prin microanaliză, iar cuprul şi nichelul s-au analizat complexometric în prezentă de murexid [24].

Complexul Cu(II)-(sulfatiazol)$_2$ este o substanţă solidă de culoare violet-albăstrui intensă, insolubilă în apă şi alcool etilic absolut la rece şi la cald, insolubilă în eter etilic. Este uşor solubil în acetonă. Se descompune chiar la rece în hidroxid de sodiu 0,1 M, iar la cald depune repede un precipitat gri-albăstrui (hidroxid şi săruri bazice de cupru). Se descompune la cald în acid clorhidric 0,1 M, la rece nu se observă nici o schimbare.

Complexul Ni(II)-(sulfatiazol)$_2$ este o substanţă solidă de culoare verde-albăstruie, greu solubilă în apă la rece şi la cald, de asemenea insolubilă în alcool etilic absolut la rece, dar puţin solubil la cald. Este insolubil în acetonă, eter etilic şi hidroxid de sodiu 0,1 M; la cald însă se descompune la tratare cu hidroxid de sodiu 0,1 M. Se dizolvă în acid clorhidric 0,1 M la rece, la cald solubilitatea creşte fără să se observe vreo schimbare în plus.

Datele analizei termogravimetrice ale complexului de Cu(II) cu sulfatiazolul sînt prezentate în tabelul 2.

Inregistrările s-au făcut cu un derivatograf Paulik-Erdely tip OD-102.

Din datele prezentate se observă că pînă la 80°C are loc doar o uşoară scădere în greutate, iar pînă la 190°C are loc pierderea totală a apei, care reprezintă 1/2 H_2O pentru o moleculă de complex. Pînă la 235°C se consideră domeniul de stabilitate al compusului anhidru, dar între 240 şi 720°C are loc descompunerea lui cu degajare de compuşi volatili: amoniac, dioxid de carbon, apa, bioxid de sulf, oxizi de azot, cu un efect puternic exoterm la 520°C, datorat procesului de oxidare. Analiza produsului rezultat după 720°C arată că s-a obţinut în final oxid de cupru (II).

Pentru complexul Ni(II)-(sulfatiazol)$_2$ datele analizei termogravimetrice sînt sumarizate în tabelul 3.

Din tabel se observă că la complexul nichelului cu sulfatiazolul se constată o comportare faţă de temperatură asemănătoare cu cea a complexului Cu-(sulfatiazol)$_2$, în sensul că efectele înregistrate sînt de aceeaşi natură, diferind doar domeniile de temperatură caracteristice şi intensitatea lor, ceea ce este normal pentru doi complecşi diferiţi avînd acelaşi ligand.

Astfel, din tabel se observă că pînă la 185°C pierd 2,5 moli de apă pentru un mol de complex, iar pînă la 260°C se înregistrează domeniul de stabilitate al compusului anhidru. Intre 270 şi 780°C are loc descompunerea complexului cu degajarea produşilor volatili formaţi: amoniac, bioxid de carbon, apă, bioxid de sulf, oxizi de azot. In acest domeniu de temperatură se pot observa, din curba DTA, mai multe efecte termice, dintre care două puternic exoterme, la 465 şi 495°C, datorită proceselor de oxidare. Produsul solid, care rămîne în urma descompunerii termice, este oxidul de nichel.

Calculînd din datele termogravimetrice rapoartele de combinare cupru: sulfatiazol, respectiv nichel: sulfatiazol, se obţine o bună concordanţă cu analiza elementară, demonstrînd încă o dată că în complecşii discutaţi raportul de combinare este de 1Cu(II) (respectiv Ni(II)): 2 sulfatiazol.

Spectrele în IR ale celor doi compuşi, precum şi ale sulfamidelor pure s-au înregistrat cu un aparat U.R.10 Zeiss-Jena şi au fost efectuate în pastilă de bromură de potasiu.

Intenţia de a se înregistra şi spectrele în IR ale complecşilor studiaţi în soluţie, pentru o mai bună rezolvare a lor, nu s-a putut realiza datorită faptului că aceşti compuşi nu sînt solubili în solvenţi optimi pentru efectuarea spectrelor IR în soluţie.

Vibraţiile principale din spectrele în IR ale sulfatiazolului şi ale celor doi complecşi sînt prezentate în tabelul 4.

Tabelul 3

DATELE ANALIZEI TERMOGRAVIMETRICE ALE Ni - (SULFATIAZOL)$_2$. 5/2 H_2O

Domeniu de	T.G.			DTA		Observaţii
de temperatură,	Temperatură	Pierderi		Temperatură °C		fenomene
°C	°C	Calculată, %	Găsit, %	Efecte endoterm.	exoterm.	
20 la 200	--> 130 --> 185	7,35	7,50	mediu		constant Ni-(sulfatiazol)$_2$.5/2H_2O --> Ni- (sulfatiazol)$_2$+ + 5/2 H_2O
200 la 270	260					domeniu de stabilitate a compusului anhidru
270 la 800	285; 465; 495; 590	80.44	79,70	slab (590)	slab (285) puternic (465;495)	formare şi pierdere de NH_3; CO_2; H_2O; SO_2; NO şi NO_2
800 la 900		12,21	12.75			reziduu analizat: NiO

Tabelul 4

SPECTRE IN IR ALE SULFATIAZOLULUI ŞI COMPLECŞILOR LUI CU Cu (II) ŞI Ni (II)

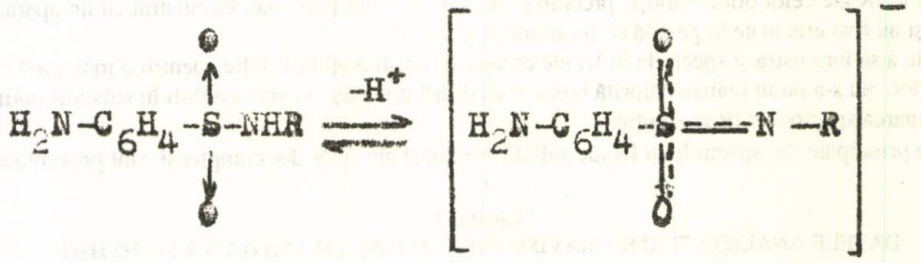
Compusul	$\upsilon SO_2, cm^{-1}$		$\upsilon NH_2, cm^{-1}$		$\upsilon NH, cm^{-1}$
	sim.	asim.	sim	asim.	
Sulfatiazol	1140	1330	3320	3360	3285
Cu - (sulfatiazol)$_2$	1140	1330	3320	3355	dispare
Ni - (sulfatiazol)$_2$	1125	1330	3310	3360	dispare

Rezultate şi discuţii

Studiul comparativ al spectrelor în IR ale sulfatiazolului pe de o parte şi ale Cu(II)-(sulfatiazol)$_2$, respectiv Ni(II)-(sulfatiazol)$_2$ pe de altă parte, arată că banda de vibraţie a NH- amidic din spectrul sulfamidei dispare complet în spectrele celor doi complecşi, iar benzile datorate grupării -SO_2 - sînt perturbate; în cazul compusului de Ni(II) cu sulfatiazolul perturbarea este însoţită şi de o deplasare a benzii faţă de cea a sulfatiazolului nelegat.

Toate aceste modificări din spectru, care apar cînd sulfatiazolul se leagă de ioni de Cu(II) sau Ni(II), se pot explica dacă se pleacă de la reacţiile de formare ale celor doi complecşi.

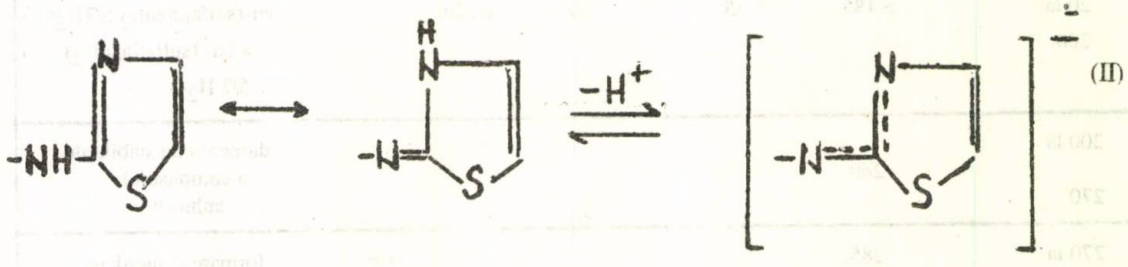
Pentru aceasta trebuie însă, în primul rînd, să se aibă în vedere că sulfatiazolul, ca orice sulfamidă, are un caracter slab acid, ceea ce înseamnă că în soluţii neutre sau slab bazice (condiţii în care au decurs şi sintezele efectuate) participă la un echilibru de forma:



(I)

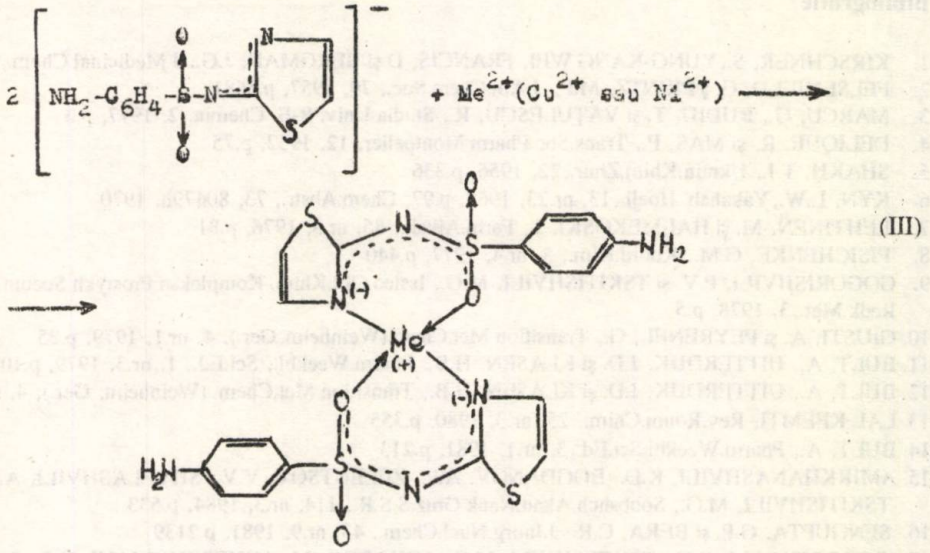
reacţionînd deci în forma anionică.

In acelaşi timp, în cazul sulfatiazolului se poate imagina tautomeria întîlnită la majoritatea sulfamidelor [3], astfel:



(II)

Avînd în vedere cele arătate, ecuaţia reacţiei de formare a Cu(II)-(sulfatiazol)$_2$ şi Ni(II)-(sulfatiazol)$_2$ este următoarea:



(III)

Această formulare este susţinută, sau ea explică dispariţia din spectrul IR a benzii de vibraţie a NH amidic şi anume, prin aceea că hidrogenul de la azotul sulfamidei se deplasează, datorită tautomeriei (II), la azotul din ciclul tiazolic, de unde este apoi înlocuit de către ionul metalic (Cu^{2+} sau Ni^{2+}).

Afectarea vibraţiilor grupei $-SO_2-$ se explică prin aceea că un oxigen al acestei grupări participă nemijlocit la legarea ionului de cupru, respectiv nichel, în complex.

Măsurătorile magnetice, efectuate pe cei doi complecşi folosind metoda Gouy, au dat pentru complexul cuprului cu sulfatiazolul valoarea μ = 1,95MB, iar pentru cel de Ni(II) valoarea 3,49 MB, date ce sînt în concordanţă cu măsurătorile de aceeaşi natură efectuate pe o serie de complecşi cu Cu(II), şi respectiv Ni(II), în care ionul metalic în discuţie se află într-o înconjurare tetraedrică [3,22,23]. (Măsurătorile magnetice s-au făcut cu o balanţă Gouy de construcţie proprie).

In completarea studiilor privind formulările celor doi complecşi autorii s-au folosit şi de modelele spaţiale Dreiding. Uzînd de aceste modele s-a observat că ionul Cu^{2+}, respectiv Ni^{2+}, nu poate fi legat în aceşti complecşi decît dacă se adoptă o înconjurare tetraedrică, altă configuraţie pentru 1Me(II): 2 sulfatiazol nefiind posibilă datorită impedimentelor de ordin steric. Deci rezultatele încercărilor de aranjare spaţială folosind modelele Dreiding vin să completeze şi să accentueze rezultatele măsurătorilor magnetice privind stereochimia acestor compuşi.

In fiecare din cei doi complecşi ionul de Cu(II) sau Ni(II) este dispus într-un tetraedru format din doi atomi de azot de la două nuclee tiazolice şi doi atomi de oxigen de la două grupări $-SO_2-$, provenite de la două molecule de sulfatiazol. Cu cei doi atomi de oxigen ionul metalic realizează cîte o legătură coordinativă, iar de fiecare din cei doi atomi de azot se leagă covalent.

In ambii compuşi discutaţi în lucrare ionul metalic (Cu^{2+}, Ni^{2+}) participă la formarea a două heterocicluri de şase atomi, stabile, justificînd şi explicînd în acest fel unele proprietăţi fizice şi chimice ale acestor complecşi.

Concluzii

S-au preparat doi noi complecşi cu Cu(II) şi respectiv Ni(II) ca ioni metalici ce coordinează în jurul lor, în formă tetraedrică, sulfatiazolul ca ligand.

Asupra celor doi complecşi s-au făcut studii fizico-chimice (analiză elementară, ATG, DTG, spectre IR, măsurători magnetice) în urma cărora s-a stabilit structura lor.

La formularea structurală prezentată în lucrare s-a ajuns uzînd în primul rînd de rezultatele înregistrărilor spectrelor de absorbţia în IR, dar este susţinută şi de încercările de aranjare spaţială folosind modele Dreiding, precum şi de măsurătorile de susceptibilitate magnetică, obţinîndu-se date ce sînt în concordanţă cu măsurătorile de aceeaşi natură efectuate pentru alţi complecşi tetraedrici de Cu(II) şi respectiv Ni(II).

Bibliografie

1. KIRSCHNER, S., YUNG-KANG WEI, FRANCIS, D şi BERGMAN, J.G., J.Medicinal Chem., 9, 1966, p.369
2. FELSENJELD, G. ş PRINTZ, M.P., J.Am.Chem.Soc., 79, 1957, p.5681.
3. MARCU, G., BUDIU, T. şi VĂŢULESCU, R., Studia Univ. B-B. Chemia, 2, 1977, p.3
4. DELIQUE, R, şi MAS, P., Trans.Soc.Pharm.Montpelier, 12, 1952, p.75
5. SHAKH, T.J., Ukrain.Khim.Zhur., 22, 1956, p.336
6. KYN, L.W., Yakahab Hoeji , 13, nr.23, 1969, p.97, Chem.Abstr., 73, 80479h, 1970
7. LEHTINEN, M. şi HALMEKOSKI, J., Farm.Aikak., 85, nr.3, 1976, p.81
8. PISICHENKE, G.M., Koord.Kim., 3, nr.4, 1977, p.440
9. GOGORISHVILI, P.V. şi TSKITISHVILI, M.G., Issled.Obl.Khim. Kompleksn.Prostykh Soedin.Nek.Perekhodnykh Redk.Met., 3, 1978, p.5
10. GIUSTI, A. şi PEYRENEL, G., Transition Met.Chem.(Weinheim, Ger.), 4, nr.1, 1979, p.35.
11. BULT, A., UITTERDIJK, J.D. şi KLASEN, H.B., Pharm.Weekbl., Sci.Ed., 1, nr.3, 1979, p.101
12. BULT, A., UITTERDIJK, J.D. şi KLASEN, H.B., Transition Met.Chem. (Weinheim, Ger.), 4, nr.5, 1979, p.285
13. LAL KEEMTI, Rev.Roum.Chim., 25, nr.3, 1980, p.355
14. BULT, A., Pharm.Weekbl.Sci.Ed., 3, nr.1, 1981, p.213
15. AMIRKHANASHVILI, K.D., BOGDANOV, A.P., ZELENTSOV, V.V., SHVELASHVILI, A.E. şi TSKITISHVILI, M.G., Soobshch.Akad.Nauk Gruz.S.S.R., 114, nr.3, 1984, p.533
16. SENGUPTA, G.P. şi BERA, C.R., J.Inorg.Nucl.Chem., 43, nr.9, 1981, p.2139
17. GOGORISHVILI, P.V., TSKITISHVILI, M.G., MIKADZO, I.I. şi ZHERZHOLIANI, N.B., Izv.Akad.Nauk, Gruz.S.S.R., Ser.Khim., 2, 1978, p.103
18. TSKITISHVILI, M.G. şi MIKADZE, I.I., Zh.Neorg.Khim., 24, nr.7, 1979, p.1896
19. PEYRONEL, G. şi GIUSTI, A., Spectrochim.Acta, Part A, 35A, nr.5, 1979, p.439
20. TSKITISHVILI, M.G., SHVELASHVILI, A.E., MIKADZE, I.I., ZHERZHELIANI, N.B. şi CHRELASHVILI, M.V., Izv.Akad.Nauk Gruz.S.S.R., Ser.Khim. 7, nr.14, 1981, p.300
21. AMIRKHANASHVILI, K.D., BOGDANOV, A.P., ZELENSOV, V.V., SHVELASHVILI, A.E. şi TSKITISHVILI, M.G., Soobshch.Akad.Nauk.Gruz.S.S.R., 114, nr.2, 1984, p.313
22. HUGHES, M.N., The Inorganic Chemistry of Biological Proceses, 1974, p.48
23. CARLIN, R.L., Transition Metal Chemistry, London, 1972, 5, p.130
24. LITEANU, C., Chimie analitică cantitativă. Volumetria, Ed. a IV-a, Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1964, p.597, 599

Intrat în redacţie: 26. II. 1991

Brevete

UNSOARE ELECTROIZOLANTĂ PENTRU BORNE DE ACUMULATOR

Brevet RO nr.: 109 552

Invenţia se referă la o unsoare electroizolantă pentru bornele de acumulatori.

Unsoarea, conform invenţiei, este constituită din 90% în greutate ulei neaditiv pentru transformatoare şi întrerupătoare electrice, cu punct de congelare - 40°C şi tangenta unghiului de pierderi electrice la 90°C de maxim $4 \cdot 10^{-3}$, 7% în greutate polietilenă, 2% bisulfură de molibden măcinat fin, 1% în greutate dialchilditiofosfat de zinc.

Invenţia prezintă următorul avantaj:

-lărgeşte gama produselor electroizolante pentru borne de acumulator.

Cerere de brevet nr.: 140 634

Titular: Societatea Comercială "Progresul" S.A. Ploieşti

Int. Cl.^{5} C 10 N 101/02

ILEANA ŞERBAN
VASILE ŞERBAN
ANCA NICOLAE
OVIDIU MAIOR
AURELIA MEGHEA

Studii asupra cîtorva compuşi cu baze Schiff

Complecşi ai Co(II), Ni(II) şi Cu(II) cu baza Schiff provenită de la 5-formilvanilină şi p-toluidină

C.Z.: 546 - 86 / 547.257

Nickel (II), cobalt (II) and copper (II) complexes with Schiff base ligand formed from 5-formylvaniline and p-toluidine have been prepared by different methods and characterized by electronic spectra, IR spectra, RPE spectra and elemental analysis.

In literatura de specialitate este cunoscută o gamă largă de baze Schiff obţinute prin condensarea mono- şi poliaminelor cu salicilaldehida nesubstituită sau substituită, sau cetone [1-4].

Complecşii metalici cu N-alchil şi N-arilsalicilaldimine s-au preparat printr-una din metodele generale [5]:

1. Sare metalică + salicilaldehidă + amină;
2. Bis - salicilaldehid - metal + amină;
3. Sare metalică + bază Schiff;
4. $M(XsalR)_2 + H(XsalR) + H_2O_2$ (oxidarea metalului);
5. $M(salR)_2$ + sare metalică (schimbarea ionilor).

Prepararea compuşilor include un anumit timp de reacţie, temperatură şi cantitate de solvent, care variază atît cu ligandul cît şi cu ionul metalic.

In această lucrare s-au preparat şi studiat complecşi ai Ni(II), Co(II) şi Cu(II) cu baza Schiff obţinută de la 5-formilvanilină şi *p*-toluidină, de forma $M(XYsal\text{-}N\text{-}C_6H_4R)_2$, ($X$=5-CHO, Y=3-OCH_3 şi R=p-CH_3).

Ligandul a fost obţinut prin condensarea 5-formilvanilinei cu p-toluidină [6]. El se prezintă sub formă de cristale galbene-portocalii, solubile în cloroform, acetonă, clorură de metilen (fig.1).

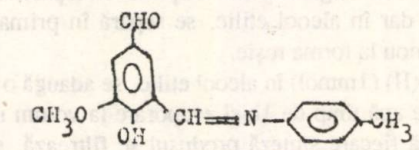


Fig.1

Complecşii au fost obţinuţi cu randamente bune, folosind metodele 1, 2 şi 3 citate în literatură. Toţi compuşii sînt foarte uşor solubili în cloroform, clorură de metilen, acetonă, solubili în benzen şi greu solubili în alcool etilic şi eter etilic.

Măsurătorile de conductibilitate electrică molară efectuate în soluţii 10^{-5}M în dimetilformamidă atestă structura de neelectroliţi.

Conf. dr. chim. ILEANA ŞERBAN, conf. dr. chim. VASILE ŞERBAN, conf. dr. chim. ANCA NICOLAE şi prof. dr. chim. OVIDIU MAIOR, Universitatea - Bucureşti, Facultatea de Chimie.
Conf. dr. chim. AURELIA MEGHEA, Institutul Politehnic - Bucureşti, Facultatea de Chimie Industrială.

Compusul cobaltului se prezintă sub forma unui solid roşu-cărămiziu, stabil în aer, atît în stare solidă cît şi în soluţie. In schimb, compuşii cu N-salicilaldimine substituite (*R*=alchil), după cum precizează Sacconi şi colaboratorii [7], lăsaţi mai mult timp în soluţie, au tendinţa de a se oxida cu oxigenul din aer, cu formare de compuşi ai Co(III) de culoare verde.

In cazul nichelului, în funcţie de condiţiile de lucru (solvent, temperatură) s-au separat două forme de culori diferite: una galbenă-muştar, diamagnetică, alta roşie-maron, paramagnetică.

Prin refluxarea soluţiei cloroformice de acetat de nichel (II), 5-formilvanilină şi p-toluidină şi evaporare ulterioară la sec, se obţine forma roşie. Prin refluxarea soluţiei etanolice de acetat de nichel şi baza Schiff, se obţine, prin concentrare la volum mic, o pulbere galben-muştar, iar prin evaporarea la sec a soluţiei rămase, se depun microcristale roşii-maron.

In cazul cobaltului şi cuprului, indiferent de metoda de sinteză utilizată, se obţine cîte o singură formă, de culoare roşie, respectiv neagră.

Partea experimentală

Bis N-(5-formilvaniliden-p-toluidin) cobalt (II)

1. Un amestec de bis(5-formilvanilin)Co(II) dihidrat (1 mmol) şi p-toluidină (2 mmoli) în alcool etilic (25ml), se refluxează timp de 2h pe o baie de apă. Culoarea soluţiei se schimbă treptat de la galben la roşu închis şi după puţin timp, se separă din mediul de reacţie cristale roşii-cărămizii. Amestecul se mai refluxează 1/2h pînă ce întreaga masă solidă devine uniformă. După răcire, solidul se filtrează, se spală cu alcool şi eter. Produsul se recristalizează prin dizolvarea în cloroform şi reprecipitare prin adăugare de alcool.

2. La o soluţie alcoolică (15ml) de acetat de cobalt (II) (1 mmol) se adaugă o soluţie alcoolică (20 ml) de bază Schiff (2 mmoli). Soluţia se refluxează timp de 1h pe baie de apă, cînd apar cristale roşii de produs.

Analiza chimică elementară şi punctul de topire sînt:

	C%	H%	N%	Co%	P.T.(°C)
Găsit	63,7	4,2	5,1	9,2	186
Calculat	64,54	4,7	4,7	9,9	

Bis N(5-formilvaniliden-p-toluidin) nichel (II)

1. La o soluţie de acetat de nichel (II) (1 mmol) în cloroform (15 ml), se adaugă pe rînd, o soluţie de 5-formilvanilină (2 mmoli) în cloroform şi de *p*-toluidină (2mmoli) în cloroform (cîte 10 ml).
Amestecul se refluxează timp de 2 h pe baie de apă. Soluţia obţinută se evaporă la sec cînd se obţine o pulbere roşu-maron. Se reia cu alcool etilic. Suspensia se refluxează în continuare pînă ce se obţine o soluţie clară. Se evaporă la volum mic, iar prin adăugare de eter de petrol se separă forma galbenă.

Lucrînd cu aceleaşi cantităţi, dar în alcool etilic, se separă în prima etapă, după refluxare, forma galbenă. Evaporarea la sec duce din nou la forma roşie.

2. La o soluţie de acetat de nichel (II) (1mmol) în alcool etilic, se adaugă o soluţie etanolică de bază Schiff (2mmoli). După refluxare pe baie de apă timp de 1h şi evaporare la volum mic, se separă prin extracţie cu eter de petrol, forma galbenă. După fiecare sinteză produsul se filtrează, se spală cu alcool şi eter şi se recristalizează la fel ca la compusul cobaltului.

Analiza chimică elementară duce la aceleaşi rezultate pentru ambele forme.

	C%	H%	N%	Ni%	P.T.(°C)
Găsit	63,9	4,4	4,9	9,4	250
Calculat	64,5	4,7	4,5	9,9	

Bis N(5-formilvaniliden-p-toluidin) cupru (II)

La o soluţie etanolică (15ml) de acetat de cupru (1mmol), se adaugă o soluţie de 5-formilvanilină (2 mmoli) în alcool etilic (10ml) şi o soluţie de *p*-toluidină (2 mmoli) în alcool etilic (10 ml).După cîteva minute de refluxare pe baie de apă, soluţia se închide la culoare, iar din mediul de reacţie se separă cristale negre strălucitoare.

Rezultatul este acelaşi şi cînd se pleacă de la bis(5-formilvanilin) Cu(II) dihidrat şi *p*-toluidină în raport molar 1:2, în alcool etilic, sau de la acetat de cupru, 5-formilvanilină şi *p*-toluidină în alcool etilic în raportul molar 1:2:2.

Analiza chimică elementară duce la rezultatele:

	C%	H%	N%	Cu%	P.T.(°C)
Găsit	62,9	4,2	4,9	9,8	155
Calculat	64,05	4,6	4,6	10,5	

Cobaltul a fost determinat gravimetric cu $(NH_4)_2HPO_4$, nichelul cu dimetilglioximă, iar cuprul, iodometric.

Spectrele electronice s-au înregistrat în pastilă de MgO la un aparat VSU-2, iar cele în infraroşu s-au înregistrat pe un spectrofotometru Karl Zeiss Iena UR-10. Pentru măsurătorile RPE s-a folosit un aparat AR5 IFIN Bucureşti, funcţionînd în bandă de frecvenţă X.

Rezultate şi discuţii

Studiile efectuate pe complecşi ai Ni(II) cu salicilaldimine substituite, au scos în evidenţă faptul că atît în stare solidă cît şi în soluţii de solvenţi inerţi, aceşti compuşi pot fi dia-sau paramagnetici [8].

Ei au fost definiţi ca "labili", în sensul că ei pot interconverti în complecşi cu diferite stereochimii depinzînd de substituentul pe inelul aromatic şi de condiţiile de sinteză (solvent, temperatură).

Izomerii separaţi în stare solidă, în cazul nichelului (II), diferă prin culoare şi comportare magnetică. Izomerul roşu, separat prin evaporarea la sec a soluţiei, prezintă o puternică distorsie spre tetraedru, peste care se poate suprapune şi o interacţie intensă cu transfer de sarcină, în concordanţă cu spectrul electronic şi culoarea roşie.

Izomerul galben, în aceleaşi condiţii, nu prezintă semnal RPE.

Conform datelor din literatură [8], formei paramagnetice i se atribuie o structură tetraedrică, iar celei diamagnetice o structură plan-pătrată.

Spectrele electronice înregistrate în reflexie, pentru aceste două forme, constituie un indiciu al tetracoordinaţiei ionului de nichel (II). Complecşii de nichel (II) diamagnetici prezintă numai bandă permisă de spin în regiunea vizibilă a spectrului. Aceasta poate fi atribuită la o tranziţie $^1A_{1}(F) \longrightarrow {}^1B_1(G)$. Ea este localizată în cazul compusului galben în regiunea 17 000cm^{-1}. Forma roşie prezintă în această regiune două benzi distincte, localizate la 17 500 cm^{-1} şi la 20 000 cm^{-1}. Banda de la 20 000 cm^{-1} poate fi atribuită unei tranziţii cu transfer de sarcină.

Compuşii cobaltului (II) cu salicilaldimine s-au găsit a fi izomorfi cu cei ai zincului (II), care se ştie că au o structură tetraedrică [9]. Spectrul de reflexie al bis N (5-formilvaniliden-p-toluidin Co(II) prezintă maxime la 10 500, 11 350, 20 500 şi un umăr 17 300 cm^{-1}. Banda în jur de 20 000 cm^{-1} este destul de intensă şi localizată la aproximativ aceeaşi frecvenţă cu benzile corespunzătoare complecşilor tetraedrici de Cu (II) şi Ni(II) (tabelul 1). Această bandă poate fi atribuită fie la o tranziţie între liganzi, fie la un transfer de sarcină între liganzi şi cation. Umărul din regiunea 17 000 cm^{-1} poate fi atribuit unor tranziţii ale cîmpului cristalin de la orbitalul de joasă energie a_{1g} (d_{Z^2}) la un orbital de antilegătură b_{1g}($d_{x^2-y^2}$). La temperatura camerei compusul cobaltului nu prezintă semnal RPE.

Bis N(5-formilvaniliden-p-toluidin) Cu(II) are un spectru electronic destul de apropiat de cel al compusului analog al cobaltului. In plus, prezintă un semnal RPE intens, cu o uşoară asimetrie axială, asemănător celui dat de compusul roşu al nichelului tetraedric, indicînd o geometrie plan-pătrată distorsionată spre tetraedru.

Tabelul 1

BENZILE DE ABSORBȚIE IN UV - VIS ȘI IR - APROPIAT

Compusul	Frecvențele benzilor, cm^{-1}					
$Ni(XYsal\text{-}N\text{-}C_6H_4R)_2$- forma roșie	8400,	11700,	13800,	17500,	19800,	25000
$Ni(XYsal\text{-}N\text{-}C_6H_4R)_2$ forma galbenă	11700,	17600,	20600,	25500,	28500	
$Co(XYsal\text{-}N\text{-}C_6H_4R)_2$	8700,	10500,	11300,	17300,	20000,	25400
$Cu(XYsal\text{-}N\text{-}C_6H_4)_2$	8400,	11000,	17000,	19500,	25000	

Spectrele în infraroșu ale compușilor sintetizați sînt bogate în benzi și o atribuire riguroasă a lor este greu de efectuat.

Conform datelor din literatură, bazele Schiff prezintă vibrații de valență pentru gruparea -C=N în domeniul 1630-1650 cm^{-1} [10]. In spectrul benziliden-anilinelor parasubstituite s-au găsit trei benzi de absorbție caracteristice în regiunea 850 - 1 200 cm^{-1}. Astfel, la benzilidenanilină se observă benzi de absorbție la 1 190 cm-1 ($\upsilon_{Ar\text{-}N}$), 975 cm^{-1} și 880 cm^{-1} (vibrații de deformare în plan și respectiv în afara planului [11].

Prezența unor substituenți fie pe ciclu anilinic, fie pe cel benzilidenic determină deplasări foarte mici ale vibrației $\upsilon_{Ar\text{-}N}$, care apar în domeniul restrîns 1 186 -1 196 cm^{-1}. Acest fapt este în acord cu structura necoplanară a ciclurilor benzenice legate de gruparea azometină. In cazul N (5 formilvaniliden)-*p*-toluidinei, frecvența vibrației de valență $\upsilon_{C=N}$ apare la 1 650 cm^{-1}. Vibrațiile $\upsilon_{Ar\text{-}N}$ și $\delta_{C\text{-}H}$ (de deformare în plan și în afara planului) din domeniul 850 - 1 200 cm^{-1} sînt suprapuse peste absorbțiile caracteristice nucleelor aromatice din structura bazei Schiff ($\upsilon_{C\text{-}C}$: 1 451, 1 489, 1 590, 1 604 cm^{-1}: vibrațiile de deformare în plan a legăturii CH ($\beta_{C\text{-}H}$) din regiunea 900-1 220 cm^{-1}; vibrațiile de deformare în afara planului a legăturii CH ($\gamma_{C\text{-}H}$) dependentă de numărul și poziția substituenților din nucleu în domeniul 680-1 000 cm^{-1}). In regiunea 1 110-1 250 cm^{-1} se află și absorbții datorită prezenței grupării metoxi din molecula bazei Schiff. O bandă de absorbție caracteristică bazei Schiff folosite de autori, este cea de la 1 670 cm^{-1} atribuită grupării formil aflate în poziția para față de gruparea OH din nucleul benzilidenic al moleculei.

Banda, care este afectată cel mai mult prin coordinarea la atomul metalic, este cea datorată grupării C=N, care se deplasează mult spre numere de undă mici, apărînd la 1 595 cm^{-1}, atrăgînd după sine o deplasare mult mai mică a benzii datorată grupării formil cu 10-15 cm^{-1}. La fel $\upsilon_{Ar\text{-}N}$ suferă modificări foarte mici, apărînd în complecși la 1180 cm^{-1}.

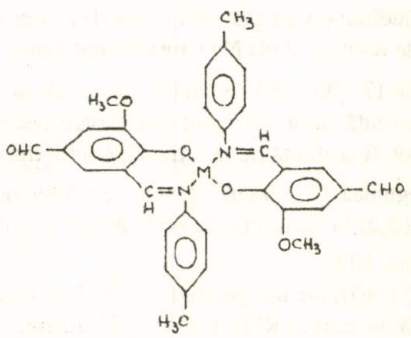


Fig. 2

In concluzie, datele furnizate de determinările efectuate pe complecşii de Ni(II), Co(II) şi Cu(II) cu N (5-formilvaniliden)-p-toluidina, precum şi informaţiile din literatură asupra complecşilor cu salicilidenimine, permit să li se atribuie o structură tetracoordinată pe ionul metalic, ca în figura 2, cu distorsiile de la planeitate indicate în text.

Bibliografie

1. CARLING, R.L., Trans. Metal Chemistry, N.W., 1968, p. 199
2. THAKER, B.T. şi BHATTACHARYA, P.K., J. Inorg. Nucl. Chem. ,35, nr.2, 1975, p.615
3. CSASZAR, J. şi KISS, L., Acta Chim. Acad. Hung., 78, nr.1, 1973, p.17
4. BALOG, J. şi CSASZAR, J., Acta Chim. Acad.Hung., 86, nr.4, 1975, p. 365
5. YAMADA, S., Coord. Chem. Rev., 1, nr. 5, 1966, p.415
6. MAIOR, O. şi NICOLAE, A., Rev. Chim. Bucureşti, nr. 3, 1990, p.223
7. SACCONI, L., CIAMPOLINI, M., MAGGIO, F. şi CAVASINO, F.P., J. Amer. Chem. Soc., 84, 1962, p. 3246
8. SACCONI, L., PAOLETTI, P. şi CINI, P., J. Inorg. Nucl. Chem. ,49, nr.2, 1958, p. 8
9. FRASSON, F. şi PANATTONI, C., Z. Kristalog., 116, 1961, p. 154
10. AVRAM, M. şi MATEESCU, G.D., Spectroscopia în infraroşu. Aplicaţii în chimia organică, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1966, p.385
11. TAKEI, K. şi SAIOTU, E., Bull.Chim.Soc.Japan, 42, 1969, p.2693

Intrat în redacţie: 8 II 1991

Brevete

FLUID HIDRAULIC PENTRU AMORTIZOARE DE AUTOVEHICULE

Brevet RO nr. 104 394

Invenţia se referă la un fluid hidraulic pentru amortizoare de autovehicule.

Fluidul, conform invenţiei, se obţine prin amestecarea unor fracţiuni de ulei înalt rafinate, aditiv polifuncţional avînd în compoziţia sa chimică fosfor, sulf, zinc şi azot, aditiv macromolecular de tip polialchilmetacrilic, parafina clorurată, ulei de soia oxidat şi polimeri siliconici antispumanţi, ceea ce conferă produsului calităţi superioare.

Fluidul hidraulic, conform invenţiei, prezintă următorul avantaj:

- asigură funcţionarea amortizoarelor hidraulice pentru autovehicule într-un domeniu larg de temperaturi, -50°C pînă la +100°C, cu reducerea uzurii pieselor în frecare şi prevenirea funcţionării amortizoarelor cu şocuri la presiune.

Cerere de brevet nr.: 139 234

Solicitant: Institutul de Cercetări, Inginerie Tehnologică şi Proiectare pentru rafinării, Ploieşti

Titular: Intreprinderea "Rafinăria" Braşov

Int.Cl.[5]: C 10 N 101/00

PRODUS FLUORURAT PENTRU PROFILAXIA CARIEI DENTARE

Brevet RO nr. 104 335

Invenţia prezintă obţinerea unui produs fluorurat pentru profilaxia cariei dentare.

Produsul fluorurat, destinat obţinerii de fluide, paste de dinţi sau geluri se poate obţine prin sinterizarea fiecărui fluorhidrat de diciclohexilamină şi respectiv de trietanolamină, urmată de amestecarea lor în raporturi determinate, sau tratarea amestecului celor două amine, luate într-un raport optim cu acid fluorhidric, stoichiometric. Reacţiile aminelor cu acidul fluorhidric se realizează în mediu apos.

Invenţia prezintă următorul avantaj:

- îmbogăţeşte gama produselor folosite pentru profilaxia cariei dentare.

Cerere de brevet nr.: 134 926

Titular: Institutul de Medicină şi Farmacie, Bucureşti

Int.Cl.[5]: A 61 k 7/18

PETRONELA CIORA
LIVIA CORNEA
LUCIAN SCHIOPU

Materiale compozite şi procedeu de confecţionare a paletelor pentru pompe de transfer

C.Z.: 66. 08

Reaching and maintaining the functional characteristics of the pumps (i.e. transfer pressure, function of the rotation speed) are depending both on the mechano-thermal and tribotehnical performances of the mobile and fixed pump parts the blade included, and on observing their processing and installment quota.
Starting from these requirements, research works have been performed, aimed at getting composites with an epoxy resin matrix (i.e. epoxy equivalent weight 181-208) compounded with plasticizer-flexibility agents and carbon powders in well established rations.
The technological experiments lead to the necessity of applying thermal treatments to the casting compositions. By using special moulds, a bar shaped type preform was got, the mechanical processing parameters preform-blade being estabilished.

Consideraţii teoretice

După cum este cunoscut, pompele de transfer, care echipează motoarele Diesel ale autovehiculelor, fac parte din agregatul ce asigură pregătirea şi trimiterea combustibilului în injector, în cantitate necesară şi la momentul potrivit, pentru o bună funcţionare. Aceste pompe au în construcţie palete cu rol funcţional deosebit de important, de formă şi dimensiuni bine stabilite (fig.1).

Condiţiile de lucru ale pompei, respectiv, paletelor, sînt următoarele: fluid de lucru: motorină; interval de temperatură: -(20) -(+)80°C; turaţie: 100 - 1500 rot/min, respectiv, presiuni de lucru 1, 1- 6, 8 bari.

In funcţionare cîmpurile de presiuni din pompă introduc forţe normale mari la suprafeţele organelor mobile şi fixe ale pompei.

In aceste condiţii şi paletele sînt supuse unor solicitări mecanice, în special încovoiere şi forfecare, ale căror valori trebuie compensate de rezistenţa mecanică a materialului.

De asemenea, în timpul funcţionării pompei paletele se deplasează longitudinal în canale datorită profilului alezajului din inel. Fiind mereu în contact cu peretele interior al carcasei, acestea sînt supuse continuu unor

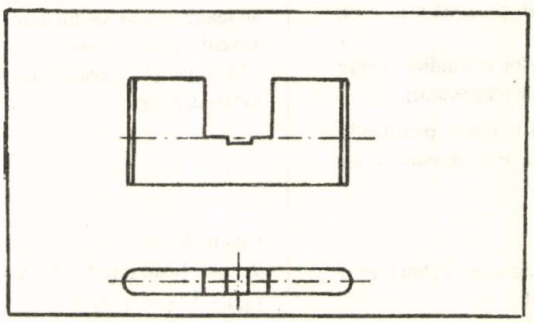


Fig. 1 Paletă pompă transfer

Chim. PETRONELA CIORA, chim. LIVIA CORNEA şi ing. LUCIAN SCHIOPU, UPRUC S.A. - Făgăraş.

procese de frecare-uzare, impunînd proprietăţi tribotehnice materialului din care este confecţionată paleta.

Avînd în vedere că fluidul de lucru este motorina, iar intervalul de temperatură este de (-) 20- (+)80°C, se impune ca materialul să prezinte stabilitate chimică corespunzătoare la acţiunea fluidului vehiculat, precum şi un coeficient de dilataţie termică redus pentru prevenirea modificărilor dimensionale în timp, respectiv, blocarea paletelor în rotor.

Atingerea şi menţinerea caracteristicilor funcţionale-presiune de transfer funcţie de turaţie-sînt condiţionate de performanţele mecano-termice şi tribotehnice ale organelor mobile şi fixe ale pompei, inclusiv paleta, cît şi de respectarea cotelor de prelucrare şi montaj ale acestora.

Lucrări experimentale

Pentru elaborarea materialului compozit, cercetările întreprinse au vizat drept matrice o răşină epoxidică lichidă.

Reticularea răşinii s-a realizat cu ajutorul unei amine alifatice, în condiţii de temperatură ambiantă. Reticularea se bazează pe reacţiile dintre atomii de hidrogen activi ai grupelor aminice cu grupele epoxidice şi reacţiile grupelor hidroxil rezultate cu noi grupe epoxidice.

Orientarea spre această răşină şi sistem de reticulare s-a bazat pe avantajele oferite, respectiv, contracţie mică la întărire, rezistenţă mecanică superioară şi stabilitate chimică corespunzătoare la acţiunea motorinei.

Pentru îmbunătăţirea condiţiilor de prelucrare a răşinii, precum şi reducerea fragilităţii produsului finit, s-a folosit drept diluant-plastifiant, ftalat de dibutil, recomandat de literatura de specialitate pentru sistemele epoxi-poliaminice.

De asemenea, s-au experimentat flexibilizatori reactivi ai răşinii, şi anume polimeri polisulfidici (tiocoli).

Aceşti polimeri sînt indicaţi pentru îmbunătăţirea stabilităţii termice a matricei, precum şi pentru diminuarea coeficientului de dilataţie termică şi a uzurii.

Pentru reducerea, în special, a coeficientului de frecare şi a uzurii în paralel cu menţinerea unor rezistenţe mecanice superioare, s-au experimentat adaosuri de grafit precum şi varietăţi de cărbune, conţinut de carbon minim 98%, respectiv, cocs petrol calcinat şi antracit calcinat sub formă de pulberi cu granulaţie sub 0,056mm.

Cercetările întreprinse au permis elaborarea de compoziţii pentru palete constituite din răşină epoxidică, fie plastifiantă cu dibutilftalat, fie flexibilizată cu tiocoli, precum şi adaosuri de carboni sub formă de grafit sau cărbune. Tipurile şi proporţiile materiilor prime în compoziţii s-au stabilit experimental.

Rapoartele răşină-plastifiant-adaos de carbon, răşină-întăritor corelate cu temperatura, au un rol hotărîtor în reglarea viscozităţii, timpului de gelifiere, respectiv, timpului de prelucrabilitate, parametri tehnologici deosebit de importanţi.

Avînd în vedere viscozitatea ridicată a compoziţiilor elaborate, pentru prevenirea unor defecte în masa paletei şi implicit a unor zone cu rezistenţă mecanică scăzută, experimentările au condus la necesitatea aplicării unui tratament termic de dezaerare a compoziţiilor, conform diagramei prezentate în figura 2.

Compoziţia astfel pregătită se toarnă în matriţe speciale rezultînd un semifabricat, tip bară profilată, din care se confecţionează palete prin prelucrare mecanică.

S-a impus, de asemenea, necesitatea unui tratament termic de postpolimerizare.

Caracteristicile fizico-mecanice şi termice ale materialului elaborat sînt prezentate în tabelul 1, comparativ cu cerinţele normei de produs.

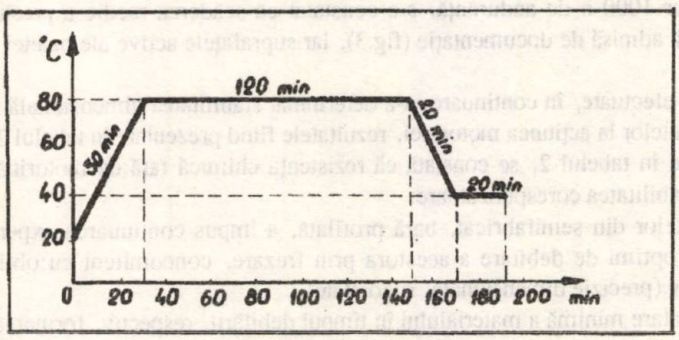


Fig. 2 Diagramă dezaerare

Tabelul 1

CARACTERISTICI FIZICO - MECANICE ŞI TERMICE

Caracteristici	Valoare impusă	Valoare determinată
Duritate, ^{o} Sh D	82	86
Rezistenţa la încovoiere, daN/cm^2, min	950	1046
Modul de elasticitate la încovoiere daN/cm^2, min	28 000	34 810
Rezistenţa la tracţiune, daN/cm^2, min	330	585
Rezistenţa la forfecare, daN/cm^2, min	468	520
Coeficientul de dilataţie termică liniară, x 10-6, 1/^{o}C (25-80°C)	52	55

Tabelul 2

REZISTENŢA CHIMICĂ LA ACŢIUNEA MOTORINEI

Timp de imersie, h	m, %	l, %
48	0,025	0
72	0,029	0
168	0,053	0

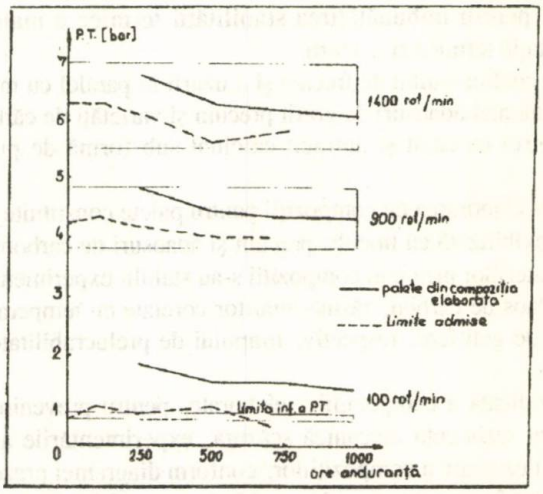


Fig. 3 Variaţia presiunii de transfer funcţie de turaţie şi timpul de funcţionare

Comportarea în timp a paletelor s-a studiat pe standul de probă tip Friedman Maur, urmărindu-se atît caracteristicile funcţionale ale pompei, presiune de transfer funcţie de turaţie, cît şi gradul de uzură al paletelor.

După realizarea celor 1000 h de anduranţă, s-a constatat că scăderea medie a presiunii de transfer nu depăşeşte limita minimă admisă de documentaţie (fig.3), iar suprafaţele active ale paletei nu prezentau uzuri vizibile.

In cadrul cercetărilor efectuate, în continuare, s-a determinat stabilitatea dimensională în timp, respectiv, rezistenţa chimică a paletelor la acţiunea motorinei, rezultatele fiind prezentate în tabelul 2.

Din datele prezentate în tabelul 2, se constată că rezistenţa chimică faţă de motorină este foarte bună, materialul prezentînd stabilitatea corespunzătoare.

Confecţionarea paletelor din semifabricat, bară profilată, a impus continuarea experimentărilor pentru stabilirea parametrilor optimi de debitare a acestora prin frezare, concomitent cu obţinerea unor repere corespunzătoare calitativ (precizie dimensională, rugozitate).

Astfel, pentru o solicitare minimă a materialului în timpul debitării, respectiv, formarea unor aşchii de tip

forfecare continuă, s-a stabilit varianta optimă de sculă şi anume: freză fierăstrău, varianta F, forma A cu unghi de degajare de 5 ± 2°.

De asemenea, s-a concluzionat că semifabricatul se poate debita prin frezare în condiţii corespunzătoare, cu parametri de aşchiere în limite largi, respectiv, v=(30-392) m/min şi s=(12,5-250) mm/min, cu condiţia corelării vitezei cu avansul pentru a se realiza avansuri /dinte de maxim 0,0030 mm.

Concluzii

Cercetările efectuate au dus la eleborarea unor materiale plastice compozite cu caracteristici fizico-mecanice, termice şi tribotehnice comparabile cu cele impuse.

Procedeul tehnologic stabilit, utilizînd matriţe speciale, permite realizarea unui semifabricat din care se obţin palete prin prelucrare mecanică.

Realizarea paletelor conform tehnologiei stabilite, permite lărgirea gamei de materiale destinate confecţionării acestora în paralel cu asigurarea parametrilor funcţionali ai pompelor de transfer.

Bibliografie

1. ANTON, M. ş.a., Hidraulică şi maşini hidraulice, Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1978
2. GYLAY, FR., Pompe, ventilatoare, compresoare, vol.II, Institutul Politehnic Timişoara, 1981
3. PAVEL, D., Maşini hidraulice, Ed. Tehnică, 1957
4. HORUN, S., Aditivi pentru prelucrarea polimerilor, Ed. Tehnică, 1978
5. BLAGA, A. şi ROBU, C., Chimia şi tehnologia polimerilor pentru pelicule, Ed. Tehnică, 1977
6. GANEA, I., Materiale sintetice noi, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1986
7. JINESCU, V., Proprietăţi fizice şi termomecanice ale materialelor plastice, vol.II, Ed. Tehnică Bucureşti, 1979

Intrat în redacţie: 20.II.1991

recenzii

*** PROGRESS IN CATALYSIS - Journal of the Roumanian Catalysis Society (**Progrese în cataliză - Revista societăţii de cataliză din România**) nr. 2, iulie - decembrie 1992, Ed. Zecasin S.A. Bucureşti, România.

Numărul 2 al acestei reviste este realizat în condiţii grafice excepţionale. In cuvântul introductiv prof. dr. E. Angelescu face o prezentare a Societăţii de cataliză din România.

Conţinutul revistei, de o înaltă ţinută ştiinţifică, se referă la: F. Heike şi M. Vasile: Efectul borului şi staniului în catalizatorii de reformare mono - şi bimetalici; E. R. Russu, A. Russu, S. Goroneanu şi C. Ionaş: Utilizarea catalizatorilor de tip argilă structurată pentru sinteza substanţelor cu proprietăţi dielectrice; R. - M. Ion şi F. Moise: Modificarea structurii electronice şi activitatea catalitică a cobalttetranaftil porfirinelor pe suport de diverşi oxizi metalici; R. - M. Ioan şi V. Găzdaru: Noi metaloporfirine fotocatalizatori eficienţi pentru fotodegradarea ligninei - Kraft; I. Sălăgeanu şi E. Segal - Cineticile disproporţionării propenei pe catalizatori MoO_3-CoO-γ Al_2O_3; M. Zamfir, I. Iliuţă şi O. Muntean; Modelarea reactorului pentru oxidarea SO_2; G. Niculae, M. Popovici, C. Marinescu şi I.S.Bontaş: Metanol din ape uzate - surse de carbon pentru biosinteza compuşilor biologic activi şi S. Brăgărea, M. Popescu, L. Zghimbea, D. Dobrescu şi A. Laudoniu: Studii preliminare ale obţinerii acidului lactic din zerul deproteinizat prin procese de bioconversie.

C. - A. COCIAŞU

COSTEL SÂRBU
DAN DUMITRESCU
HORIA POP

Selectarea şi combinarea optimă a sistemelor de solvenţi în cromatografia pe strat subţire utilizînd teoria mulţimilor fuzzy

C.Z. : 543 / 544. 844

A rational selection of a restricted set from 15 available chromatographic systems for the separation of all compounds structurally related to nitroxoline and 8-hidroxyquinoline derivative is discussed. For the selection of a preferred combination of two or more systems, three approaches are possibile. The first is to consider every possibile combination of two more chromatographic systems and to calculate the information content or discriminating power for each combination. The second and the third approach is to classify the chromatographic systems into dissimilar groups and to select from each group (with similar separation characteristics) the best system according to the information content or quality partition coefficient and degrees of membership.
The classification is carried out by using the classical numerical taxonomy and the fuzzy set theory. The results obtained by applying these techniques appear to be similar but the fuzzy algorithm is more consistent and allows a more rational classification and selection of separating system in TLC.

Chimia, biologia, fizica, cercetările spaţiale, geografia şi geologia, ştiinţele economice şi cele inginereşti, deopotrivă cu ştiinţele omului (arheologia, antropologia, etnologia, sociologia etc.) sînt deseori confruntate cu problema prelucrării şi interpretării unui volum mare de date, a extragerii informaţiei esenţiale şi stabilirii unor regularităţi sau legităţi pornind de la aceste date. Tehnicile matematice de clasificare constituie în aceste situaţii un instrument de lucru indispensabil în absenţa căruia progresul ar fi dificil (dacă nu chiar imposibil) de realizat.

Realizarea sistemelor automate de regăsire a informaţiei, proiectarea şi reorganizarea marilor bănci de date, precum şi alte probleme ale informaticii aplicate, reclamă algoritmi puternici pentru clasificarea datelor. Comprimarea şi indexarea datelor pot fi gîndite ca procese de clasificare.

Metodele de clasificare sînt folosite în chimia analitică, în general, pentru înţelegerea structurii unor mulţimi de date (observaţii) şi a relaţiilor dintre obiectele/elementele acestor mulţimi. Cea mai populară tehnică de clasificare este metoda cunoscută sub numele de analiza clusterilor [1-3].

Analiza clusterilor este tehnica prin care un obiect sau o observaţie sînt ataşate unei clase, reprezentînd o anumită categorie naturală. Problema centrală a clasificării este de a stabili "grupările naturale" dintr-o mulţime de date. In general, prin "grupări naturale" se înţeleg anumite structuri omogene şi bine separate de obiecte (puncte) din mulţimea datelor.

Noţiunile de omogenitate şi separabilitate a grupurilor, care sînt legate de calitatea clasificării, pot să primească o semnificaţie precisă cînd se dă o măsură concretă a (di) similarităţii între obiecte/elemente. Clasificarea presupune, aşadar, împărţirea obiectelor (elemente, procese, sisteme, evenimente) în clase

Dr. ing. COSTEL SÂRBU, Universitatea "Babeş - Bolyai" - Cluj - Napoca. Facultatea de Chimie.
Conf. dr. ing. DAN DUMITRESCU şi ing. HORIA POP, Universitatea "Babeş - Bolyai" - Cluj - Napoca. Facultatea de Matematică

(grupuri, clusteri sau nori), astfel încît obiectele (punctele) din aceeaşi clasă sînt similare, pe cînd obiectele, ce nu sînt în aceeaşi clasă, sînt cît mai neasemănătoare (nesimilare).Aşadar, obiectivul clasificării automate este de a grupa datele în clase, astfel încît gradul de "asociere naturală" (asemănare, similaritate) să fie mare între membrii aceleiaşi clase şi mic între membrii unor clase diferite. In anumite situaţii natura datelor permite să se considere o măsură a (*di*) similarităţii definită într-un anumit fel. Această (*di*) similaritate, care redă în mod real o măsură a apropierii perechilor de date în spaţiul multidimensional, este exprimată, de obicei, în termeni fie ca distanţă euclidiană, fie ca distanţă Mahalanobis dintre două puncte [1-6].

In general se disting două tipuri de algoritmi de clasificare: ierarhici şi neierarhici. Procedeele de clasificare ierarhică la rîndul lor pot fi aglomerative şi divizive. In procedeele aglomerative fiecare observaţie din mulţimea de date se consideră iniţial că formează propriul cluster (clasă), după care clasificarea ierarhică se construieşte unind progresiv perechile cele mai apropiate. Spre deosebire de acestea, algoritmii divizivi încep prin plasarea tuturor observaţiilor într-un singur cluster, care este apoi subdivizat progresiv în clusteri mai mici, pînă cînd în final fiecare observaţie este în propriul cluster. Acest procedeu este denumit "top-down", pe cînd algoritmul aglomerativ reprezintă tehnica "bottom up".

Clasificarea neierarhizată sau relocaţia împarte o mulţime de date într-un număr de clusteri disjuncţi, astfel încît observaţiile similare să aparţină aceluiaşi cluster, celelalte fiind distribuite altor clusteri, de asemenea, bine separaţi. De fapt, algoritmul generează o anumită partiţie care apoi este ajustată, într-un anumit sens statistic, pînă cînd se obţine un optim. Deoarece toţi clusterii sînt generaţi simultan, clasificarea rezultată este neierarhică. Numărul de clusteri ,ce trebuie obţinuţi ,poate fi specificat iniţial sau poate fi optimizat cu ajutorul algoritmului însuşi pe baza unui anumit criteriu.

Blaffert [7], Otto şi Bandemer [8-12] au aplicat pentru prima dată teoria mulţimilor fuzzy în diferite domenii ale chimiei analitice. Aplicaţiile au cuprins rezolvarea unor probleme de recunoaştere a formelor [7,8], optimizarea multicriterială [11], calibrarea metodelor analitice [12-14] şi proiectarea unor sisteme expert fuzzy pentru selectarea procedeelor analitice [10].

Prezenta lucrare propune un algoritm de clasificare divizivă fuzzy pentru alegerea şi combinarea optimă a sistemelor de solvenţi în cromatografia pe strat subţire comparativ cu alte criterii.

Consideraţii teoretice

Dîndu-se o mulţime de obiecte $X=\{x^1, x^2,.....,x^p\}$, aceste obiecte fiind caracterizate astfel încît este posibil să se definească o măsură a (ne)asemănării lor, să se găsească clasele de obiecte $A_1, A_2,.....,A_n$, $1 \le n \le p$ (de obicei aceste clase formează o partiţie a lui X), astfel încît obiectele aparţinînd aceleiaşi clase A_i să fie cît mai apropiate posibil (similare), iar obiectele aparţinînd unor clase diferite să fie cît mai depărtate (nesimilare).

Una dintre dificultăţile principale în elaborarea unor teorii a clasificării constă în faptul că cele mai multe clase de obiecte existente în realitate nu au graniţe nete, aceste clase se pot suprapune parţial sau se pot întrepătrunde. Un obiect poate să aibă caracteristici hibride, care să îl situeze simultan în mai multe clase. Această dificultate poate fi rezolvată permiţind ca un obiect să aparţină fiecărei clase cu grade de apartenenţă cuprinse între 0 şi 1. În această situaţie o clasă de obiecte se poate descrie printr-o mulţime fuzzy (nuanţată). Teoria mulţimilor fuzzy a fost introdusă în ştiinţă în 1965 de către Zadeh [15], ca o generalizare naturală a conceptului clasic de mulţime. Structura de clasificare a unei mulţimi X de obiecte se poate reprezenta atunci printr-o partiţie nuanţată a lui X.

Fie X o mulţime nevidă (numită şi universul discursului).

O mulţime fuzzy peste X este o funcţie $A : X \to [0,1]$.

Valoarea $A(x)$ reprezintă gradul de apartenenţă al punctului x la clasa A. Ca de obicei se notează prin /0/ mulţimea vidă, adică mulţimea cu $/\theta/(x) = 0$, pentru orice x din X.

Mulţimea fuzzy avînd gradul de apartenenţă 1 va fi, de asemenea, notată prin X. Egalitatea a două mulţimi fuzzy A şi B este determinată de condiţia de egalitate pentru funcţii, adică

$$A = B \Leftrightarrow A(x) = B(x), \quad \forall x \in X$$

Reuniunea şi intersecţia se definesc în felul următor:

$$(A \cup B)(x) = \min(1, A(x) + B(x)), \quad \forall x \in X$$

$$(A \cap B)(x) = \max(0, A(x) + B(x) - 1, \quad \forall x \in X$$

Fie acum $A, B,$ şi C mulţimi fuzzy definite peste X . $P = \{A, B\}$ este o partiţie fuzzy a lui C, dacă sînt îndeplinite următoarele condiţii:

1) $A \cup B = \theta$
2) $A \cap B = C$

Este uşor să se observe că $\{A, B\}$ este o partiţie fuzzy a mulţimii C dacă şi numai dacă:

$A(x) + B(x) = C(x), \ \forall x \in X$

Dacă mulţimea de date X este compusă din două clase, atunci structura de clusteri a mulţimii X este descrisă de două mulţimi fuzzy disjuncte, a căror reuniune este X. Fiecare mulţime fuzzy corespunde unei clase (sau cluster) de puncte din X. Condiţia de disjunctivitate a mulţimilor fuzzy este o condiţie minimă de separare a claselor corespunzătoare.

Fie acum C o clasă fuzzy obţinută la primul nivel de clasificare. Este posibil ca însăşi clasa C să aibă, de asemenea, o (sub)structură de clusteri. Această substructură se poate imagina ca o partiţie fuzzy a lui C. In acest caz fiecare A_i din P indică un subcluster a lui C.

Se admite că fiecare clasă A_i se poate reprezenta printr-un prototip L^i din spaţiul de reprezentare R^S. Dacă L^i este din mulţimea X se poate presupune că L^i are cel mai mare grad de apartenenţă la A_i, adică:

$$A_i(L^i) = \max_x A_i(x) \qquad (1)$$

Fie $X = \{x^1, x^2, ..., x^p\}$, o mulţime de date (obiecte).

Se presupune că fiecare punct este caracterizat prin valorile a s caracteristici .x_k^j este valoarea caracteristicii k a obiectului j Se consideră că x^j este un punct într-un spaţiu vectorial euclidian cu s dimensiuni.

Se consideră o schemă de clasificare ierarhică în care structura de clusteri a mulţimii de date X este dată de către o partiţie fuzzy binară. Fie $\{A_1, A_2\}$ o astfel de partiţie fuzzy.

Este posibil ca în continuare clasa A_i, $i = 1, 2$ să aibă, de asemenea, o structură de clusteri. Se poate imagina această substructură ca o partiţie fuzzy P a lui A_i. Fie $P = \{A_3, A_4\}$. In acest caz A_3 şi A_4 reprezintă subclusterii ai lui A_i.

Disimilaritatea $D_i(x^j, L^i)$ dintre un punct x^j şi prototipul L^i se defineşte ca pătratul distanţei raportată la clasa fuzzy A_i şi se interpretează drept o măsură a inadecvării reprezentării punctului x^j prin prototipul L^i.

Dacă L^i nu este unul din punctele mulţimii X, atunci din definiţia d_i [16] rezultă că:

$$d_i(x^j \, | \, L^i) = A_i(x^j) \, d^2(x^j, L^i) \qquad (2)$$

Inadecvarea între partiţia fuzzy P şi reprezentarea ei $L = \{L^1, L^2\}$ este dată de următoarea funcţie:

$$J(P, L) = \sum_{i=1}^{2} \sum_{j=1}^{P} (A_i(x^j))^2 \, d^2(x^j, L^i) \qquad (3)$$

$J(P, L)$ poate fi interpretat, de asemenea, ca eroarea de reprezentare a lui P prin L.

Se observă că J este o funcţie criteriu de tipul suma erorilor pătratice. Problema de clasificare revine la determinarea partiţiei nuanţate P şi a reprezentării L pentru care inadecvarea $J(P, L)$ este minimă. Să notăm că, intuitiv, a minimiza J înseamnă a cere grade de apartenenţă mici la A_i pentru puncte din X pentru care disimilaritatea dintre punctul respectiv şi prototipul clasei este mare. Grade de apartenenţă mari sînt reclamate de punctele pentru care disimilaritatea este mică.Rezultă că minimizarea lui J duce la clase avînd proprietăţi de separare convenabile.

In cele ce urmează se admite că d este o distanţă indusă de normă. Dacă $P = (4A_1, ..., A_n)$ atunci se poate scrie:

$$J(P,L) = \sum_{i=1}^{n} \sum_{j=1}^{p} (A_i(x^j))^2 \, // \, x^j - L^i \, //^2 \quad (4)$$

Dacă norma este indusă de produsul scalar rezultă:

$||x^j - L^i|| = (x^j - L^i,\ x^j - L^i) = (x^j - L^i) T_M (x^j - L^i)$ unde M este o matrice simetrică şi pozitiv definită. Cu T s-a notat transpusa.

Funcţia criteriu devine:

$$J(P,L) = \sum_{i-1}^{n} \sum_{j=1}^{p} (A_i(x^j))^2 (x^j - L^i)\, T_M (x^j - L^i) \quad (5)$$

Deoarece nu există un program (algoritm) pentru rezolvarea exactă a problemei (5) se va folosi o metodă aproximativă pentru determinarea unei soluţii locale. Problema de minim se va rezolva folosind o metodă iterativă (de relaxare) în care J se minimizează succesiv în raport cu P şi respectiv L. Considerînd că L este fixat minimul funcţiei J $(.,L)$ se obţine [16] pentru:

$$A_i(x^j) = \frac{C(x^j)}{\sum_{k=1}^{k} \frac{d^2(x^j, L^i)}{d^2(x^j, L^k}}, \quad i = 1,2,\ldots,n; \quad j = 1,2,\ldots,p \quad (6)$$

Pentru P fixat minimul funcţiei $J(P,.)$ se obţine pentru:

$$L^i = \frac{\sum_{j=1}^{p} (A_i(x^j))^2 \, x^j}{\sum_{j=1}^{p} (A_i(x^j))^2}, \quad i = 1,2,\ldots,n. \quad (7)$$

L^i este centrul de greutate al clasei fuzzy A_i [16].

In continuare se descrie procedeul iterativ de obţinere a substructurii cluster al clasei fuzzy C. Acest procedeu se va numi algoritmul n-Medii Fuzzy Generalizat (NMFG) [17]. Baza algoritmului NMFG constă în principal în interaţii de tip Picard folosind formulele (6), (18) şi (7). Procesul iterativ începe cu o alegere arbitrară a partiţiei P sau a prototipurilor. Procesul se va opri în momentul cînd două partiţii succesive sînt suficient de apropiate. In scopul măsurării distanţei dintre două partiţii fuzzy se va asocia fiecărei partiţii P o matrice Q de dimensiuni $n \times p$, unde:

$$Q_{ij} = A_i(x^j), \quad i = 1,2,\ldots,n, \quad j = 1,2,\ldots,p \quad (8)$$

Q se numeşte matricea de reprezentare a partiţiei fuzzy P. Considerînd Q_1 şi respectiv Q_2 matricele de reprezentare ale partiţiei fuzzy P_1 respectiv P_2 se poate defini:

$$d(P^1, P^2) = ||Q^1 - Q^2|| \quad (9)$$

Dacă P^r este partiţia fuzzy corespunzătoare iteraţiei r, procesul se opreşte la această iteraţie dacă:

$$d(P^r, P^{r+1}) < \varepsilon \quad (10)$$

unde ε este o eroare admisibilă (un ordin de mărime obişnuit pentru ε este 10^{-5})

Pentru $C = X$ acest procedeu se reduce la binecunoscutul algoritm n-Medii Fuzzy (NMF) [17].

Clasele sînt în general de mărimi diferite. Dacă se consideră o clasă mică în apropierea unei clase mai mari, atunci unele puncte din clasele mai mari vor fi "capturate" de vecinii mai mici. Această situaţie poate fi împiedicată, dacă se foloseşte o distanţă adaptivă. Această distanţă, fiind influenţată de dimensiunea claselor, va anihila efectul de migrare a punctelor periferice. Matricea adaptivă poate fi indusă fie de rază fie de diametrul fiecărei clase fuzzy A_i. Raza r_i a clasei fuzzy A_i este definită ca:

$$r_i = \max d_i(x, L^i) = \max A_i(x) d(x, L^i) \tag{11}$$

Se poate defini, de asemenea, distanţa adaptivă locală, d_{ia} ca fiind:

$$d_{ia}(x, L^i) = \frac{d_i(x, L^i)}{r_i} \tag{12}$$

Dacă se va utiliza disimilaritatea:

$$D_i(x^j, L^i) = d^2_{ia}(x^j, L^i) = (A_i(x^j))^2 \frac{d^2(x^j, L^i)}{r^2_i} \tag{13}$$

se va obţine pentru funcţia obiectiv:

$$J(P, L) = \sum_{i=1}^{n} \sum_{j=1}^{p} (A_i(x^j))^2 d_a(x^j, L^i), \tag{14}$$

unde:

$$d_a(x^j, L^i) = \frac{d(x^j, L^i)}{r_i}$$

In felul acesta utilizarea distanţelor adaptive în vederea calculării gradelor de apartenenţă $A_i(x^j)$ va necesita înlocuirea în relaţia (6) a distanţei $d(x^j, L^i)$ cu distanţa adaptivă $d(x^j, L^i)/r_i$.

Deoarece numărul optim de clase, n, nu este, în general, cunoscut se va utiliza un procedeu de clasificare ierarhic. Acesta este un procedeu diviziv şi permite realizarea unei ierarhii fuzzy [19]. Pentru orice procedeu de clasificare divizivă problema principală este de a stabili dacă o clasă mai poate fi divizată sau nu.

Este necesar un criteriu pentru a stabili dacă un nod al arborelui de clasificare este sau nu terminal. Se consideră în lucrarea de faţă numai partiţii ai căror atomi corespund la clase "reale". Fiecare din clasele nou obţinute va fi divizată. Dacă prin divizarea unei clase fuzzy se obţine o partiţie, care nu corespunde la clusteri reali, atunci C rămîne neschimbată la toate nivelele următoare. Aşadar C va corespunde unui nod terminal al arborelui de clasificare.

Pentru a construi o ierarhie fuzzy binară fiecare clasă fuzzy C se divizează în clasele C_1 şi C_2. Dacă în C nu există nici o structură sau C descrie un cluster omogen, atunci gradele de apartenenţă la C_1 şi C_2 tind să se uniformizeze. Pentru cele mai multe puncte x din X, $C_1(x)$ şi $C_2(x)$ vor fi aproximativ egale cu $C(x)/2$. Dimpotrivă, existenţa în C a două clase relativ bine separate va induce o tendinţă de polarizare a gradelor de apartenenţă.

Pentru majoritatea punctelor $C_1(x)$ şi $C_2(x)$ vor tinde să se polarizeze în jurul valorilor extreme 0 şi C(x).

Polarizarea gradelor de apartenenţă se poate, deci, asocia cu prezenţa unei structuri în mulţimea datelor.

Gradul de polarizare al unei partiţii fuzzy poate fi considerat ca măsurînd calitatea partiţiei. Gradul de polarizare al lui P poate fi definit [16,17] prin

$$R(P) = \frac{\sum_{x \in X} \max(C_1(x), C_2(x))}{\sum_{x \in X} C(x)} \tag{15}$$

Dacă gradele de apartenenţă $C_1(x)$ şi $C_2(x)$ sînt polarizate spre valorile extreme 0 şi $C(x)$, atunci $R(P)$ este mare. Dacă gradele de apartenenţă la C_1 şi C_2 sînt aproape egale, atunci $R(P)$ are o valoare mică. Gradul de polarizare $R(P)$ se poate considera ca exprimînd o măsură a calităţii clasificării fuzzy [16,17].

Utilizînd algoritmul NMF se poate determina o partiţie fuzzy $\{A_1, A_2\}$ din mulţimea datelor X. Dacă partiţia nu descrie clusteri reali, atunci rezultă că avem un singur cluster, deci nu există o structură în mulţimea datelor X. Dacă $\{A_1, A_2\}$ descrie clusteri reali atunci se pune $P^1 = \{A_1, A_2\}$. Folosind algoritmul NMFG pentru n=2 se poate determina o partiţie fuzzy binară pentru fiecare A_i din P^1. Dacă această partiţie a lui Ai include clusteri reali, atunci ei vor fi alocaţi la o nouă partiţie fuzzy P^2 din X.

Altfel A_i vor rămîne nedescompuşi. Vor fi marcaţi şi alocaţi la P^1.

Atomii nemarcaţi ai lui P^2 vor fi supuşi aceluiaşi procedeu. Procesul diviziv se opreşte cînd atomii au fost marcaţi, adică nu mai sînt posibili clusteri reali.

In concluzie, procedeul de clasificare binară divizivă propus poate fi utilizat în vederea obţinerii structurii de clusteri ai datelor. Metoda este utilă în special cînd numărul de clase este necunoscut. Clasele fuzzy sînt descompuse succesiv pînă cînd partiţiile obţinute corespund unor clusteri reali. Gradul de polarizare al unei partiţii fuzzy (nuanţate) poate fi considerat ca o măsură a calităţii partiţiei.

Rezultate şi discuţii

Stabilirea unui criteriu obiectiv privind evaluarea sistemului cromatografic cel mai eficient, precum şi combinarea optimă a două sau mai multe sisteme în vederea identificării şi determinării unui grup de compuşi, constituie o problemă obişnuită în cromatografie.

In acest scop, a fost analizat un set de valori hR_f obţinute pentru o serie de compuşi derivaţi de la 8-hidroxichinoleină şi 5-nitro-hidroxichinoleină în 15 sisteme de solvenţi (tabelul 1) în felul următor [20]:

Tabelul 1
SISTEMELE DE SOLVENŢI STUDIATE

Sistemul (Nr. cod)	Compoziţia sistemului
1	cloroform
2	cloroform: acetat de etil (8:2)
3	cloroform: salicilat de metil (9:1)
4	cloroform: alcool amilic (9:1)
5	cloroform: metanol (9:1)
6	benzen: metanol (9:1)
7	acetat de etil: metanol: acid acetic (7,5: 5: 2: 0,5)
8	etanol
9	n - propanol: apă (7:3)
10	NH_4OH (conc.): metanol (1,5: 100)
11	NH^4OH (conc.): metanol (2,5: 100)
12	NH_4OH (conc.): metanol (3,5: 100)
13	NH_4OH (conc.): metanol (4,5: 100)
14	NH_4OH (conc.): metanol (5,5: 100)
15	NH_4OH (conc.): metanol (6,5: 100)

Tabelul 2

VALORILE hR_f PENTRU CEI 12 COMPUŞI STUDIAŢI, CANTITATEA MEDIE DE INFORMAŢIE, I, PUTEREA DE DISCRIMINARE, PD ŞI COEFICIENTUL DE CALITATE AL PARTIŢIEI, C(P).

Compus (Nr. cod)	Sistemul de solvenţi														
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
1	28	74	23	49	88	86	76	86	93	64	73	74	74	75	76
2	5	5	4	6	28	75	52	82	92	32	49	52	61	65	74
3	3	6	3	5	28	71	47	80	95	30	45	50	58	62	71
4	4	8	3	5	26	0	14	8	10	23	32	38	48	58	70
5	4	10	6	3	12	0	0	3	7	6	8	11	21	23	41
6	5	6	4	4	14	0	2	3	18	3	4	6	9	11	27
7	6	7	4	3	6	0	3	5	6	0	6	5	6	6	12
8	10	8	8	6	5	0	4	9	3	26	38	41	43	46	62
9	4	3	2	3	2	0	6	6	5	4	6	5	8	8	17
10	10	8	9	7	14	0	8	9	19	0	6	10	13	15	21
11	12	0	10	88	8	0	10	14	16	14	18	12	9	5	20
12	10	11	6	8	12	0	9	13	16	12	6	8	9	10	18
I (biţi) (*E*=0,05)	1,626	1,418	1,325	1,325	2,126	1,041	2,252	2,355	1,959	2,126	2,617	2,855	2,617	2,855	3,022
PD	0,4545	0,2273	0,3102	0,1667	0,7424	0,4394	0,6818	0,6212	0,7273	0,7172	0,7576	0,7273	0,7576	0,8030	0,8182
C(P)	0,902	0,791	0,817	0,799	0,898	0,999	0,809	0,875	0,842	0,811	0,881	0,846	0,852	0,782	0,775

a) S-au calculat şi s-au comparat cantitatea de informaţie şi puterea de separare pentru toate sistemele şi pentru toate combinaţiile posibile;

b) S-au clasificat sistemele cromatografice în grupuri cu proprietăţi similare utilizînd taxonomia numerică. Selectarea sistemului cel mai eficient din fiecare grup, s-a făcut fie pe baza cantităţii de informaţie, fie a puterii de discriminare.

In tabelul 2 sînt redate valorile hR_f pentru care s-au calculat cantitatea de informaţie şi putere de discriminare (separare).

Distribuind valorile hR_f în grupuri cu factorul de eroare E ($E = 0.05$ sau $E = 0.10$) referitor la unităţile hR_f şi presupunînd că în grupul k se găsesc n_k valori hR_f, cantitatea medie de informaţie (entropia), conform formulei lui Shannon [21,22], este:

$$I(X) = H(X) = - \sum_k (n_k/n) \log_2 (n_k/n) \qquad (16)$$

In ceea ce priveşte puterea de discriminare, doi compuşi sînt cromatografic asemănători (neseparaţi), dacă diferenţele în valorile parametrilor cromatografici de identificare nu depăşesc factorul de eroare E. Puterea de discriminare (PD) a unui sistem cromatografic este definită ca fiind probabilitatea de separare a doi compuşi selectaţi la întîmplare dintr-un anumit amestec de separare [23-25]. Puterea de discriminare a unui set de sisteme cromatografice este definită ca probabilitatea de identificare a doi compuşi selectaţi la întîmplare în cel puţin unul dintre sisteme. Pentru a calcula puterea de discriminare a k sisteme cromatografice, cînd sînt investigaţi N compuşi, este necesar să se distingă toate perechile celor N compuşi. Pentru un număr total de M perechi, probabilitatea selectării la întîmplare a perechilor similare din punct de vedere cromatografic este $2M/(N(N-1))$. Astfel încît pentru k sisteme PD va fi:

$$PD_k = 1 - 2M / [N(N-1)] \qquad (17)$$

Dacă valorile parametrilor cromatografici de identificare corespunzătoare unui sistem cromatografic ideal sînt uniform distribuite, se demonstrează că probabilitatea găsirii a doi compuşi neseparaţi este $(2E-E^2)$ [26-28]. Valoarea maximă a puterii de discriminare pentru orice sistem cromatografic poate fi calculată cu $PD = 1-2E-E^2$.

Dacă există o lipsă totală de corelaţie între sistemele cromatografice, atunci valoarea *PD* pentru cele *k* sisteme se poate calcula cu relaţia:

$$PD_k = 1 - \prod_{i=1}^{k} (1 - PD_i) \tag{18}$$

Dacă toate distribuţiile sînt uniforme atunci:

$$PD_k = 1 - \prod_{i=1}^{k} (2E_i - E^2{}_i) \tag{19}$$

Numărul mediu de compuşi neseparaţi (similari) din punct de vedere cromatografic pentru k sisteme considerate poate fi calculat cu următoarea ecuaţie:

$$T = 1 + (N\text{-}1)(1\text{-}PD_k) \tag{20}$$

Considerînd că cel mai bun sistem este acela pentru care s-a obţinut cea mai mare putere de discriminare (*PD*) şi cea mai mare cantitate medie de informaţie (I), este sigur că cele mai eficiente sisteme pentru separarea compuşilor studiaţi sînt sistemul 14 NH_4OH (conc.): metanol (5,5:100) şi 15 NH_4OH (conc.):metanol (6,5:100), indiferent de factorul de eroare ales (tabelul 2). Luînd în considerare condiţiile cele mai des folosite în cromatografia pe strat subţire ($E = 0,05$), sistemul cromatografic 15 pare a fi cel mai eficient datorită valorii mai mari atît pentru puterea de discriminare cît şi pentru cantitatea de informaţie.

Combinînd două sisteme, în vederea unei cromatografii bidimensionale, la acelaşi nivel de eroare ($E = 0,05$) sistemele 10 şi 15 par cele mai potrivite, deoarece puterea de discriminare a fost mai mare ($PD = 0,9394$), iar numărul de compuşi neseparaţi (T) a fost numai 1,667.

Seria de trei sisteme cu cea mai mare putere de separare este formată din sistemele 5, 11, 15 ($PD = 0,9697$) şi $T = 1,333$.

Acelaşi rezultat s-a obţinut plecînd de la dendograma (fig.1), realizată aplicînd taxonomia numerică [29,30]. In acest caz determinarea şi evaluarea similarităţii se bazează pe distanţa taxonomică. Pentru două sisteme cromatografice *k* şi *l*, distanţa taxonomică medie se calculează cu relaţia:

$$\Delta_{k,l} = \sqrt{\sum_{i=1}^{N} (hR_{f\,i,k} - hR_{f\,i,l})^2 / N} \tag{21}$$

Pentru a obţine o combinaţie optimă de trei sisteme, folosind dendograma din figura 1, se poate alege un sistem din clusterul 9 (sistemul 5 sau 10), deşi ambele sisteme au aceeaşi cantitate medie de informaţie ($I = 2,126$) sistemul 5 va fi mai eficient pentru că are o putere de discriminare mai mare ($PD = 0,7424$), un sistem din clusterul 6 (11-14) şi în cele din urmă sistemul 15 (singurul din acest cluster).

Algoritmul de clasificare ierarhică (*CID*) divizivă, descris în această lucrare, poate fi utilizat cu succes nu numai pentru a compara eficienţa diferitelor sisteme folosite în cromatografie, dar şi pentru a realiza o clasificare mai raţională a acestora.

In acest sens, mai întîi, algoritmul *CID* a fost utilizat în vederea obţinerii unei structuri fuzzy pentru fiecare sistem de solvenţi în parte. Sistemele de solvenţi pot fi comparate din punctul de vedere privind separarea, utilizînd coeficientul de calitate al partiţiei fuzzy, $C(P)$, definit prin:

$$C(P) = \frac{1}{P} \sum_{i=1}^{n} \sum_{p=1}^{p} (A_i(x^j))^2, \tag{22}$$

unde n este numărul de clase obţinut. $A_i(x^j)$ este gradul de apartenenţă al fiecărui component x^j la clasa A_i. In cazul nostru $p = 12$.

Luînd în considerare că sistemul pentru care s-a obţinut cel mai mic coeficient al calităţii partiţiei poate fi considerat ca cel mai bun, atunci este firesc să se considere că sistemul cu cea mai mare capacitate de

Tabelul 3

GRADELE DE APARTENENŢĂ ALE CELOR 15 SISTEME DE SOLVENŢI LA POZIŢIA FUZZY FINALĂ

Clasele	$A_j(x^j)$														
fuzzy	x^1	x^2	x^3	x^4	x^5	x^6	x^7	x^8	x^9	x^{10}	x^{11}	x^{12}	x^{13}	x^{14}	x^{15}
A_{111}	0,895	0,011	0,000	0,025	0,009	0,006	0,004	0,003	0,005	0,013	0,020	0,001	0,002	0,030	0,070
A_{112}	0,000	0,009	0,867	0,017	0,007	0,005	0,004	0,003	0,004	0,011	0,002	0,001	0,001	0,002	0,006
A_{12}	0,051	0,632	0,046	0,922	0,162	0,058	0,058	0,036	0,048	0,186	0,027	0,017	0,019	0,030	0,061
A_{212}	0,004	0,027	0,007	0,002	0,052	0,728	0,135	0,045	0,045	0,034	0,010	0,002	0,007	0,017	0,035
A_{212}	0,007	0,043	0,012	0,004	0,087	0,006	0,163	0,883	0,716	0,056	0,020	0,005	0,019	0,046	0,105
A_{221}	0,025	0,194	0,039	0,018	0,543	0,094	0,490	0,011	0,062	0,601	0,430	0,189	0,004	0,082	0,095
A_{222}	0,026	0,082	0,027	0,008	0,136	0,102	0,144	0,017	0,117	0,097	0,506	0,780	0,945	0,879	0,688

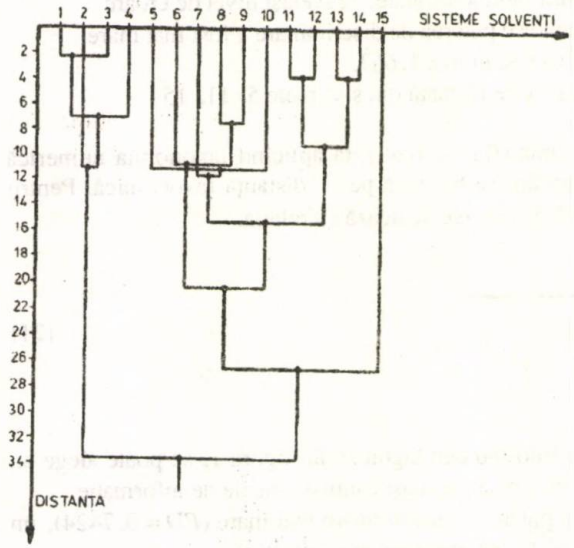


Fig. 1 Dendograma obţinută prin taxomonie numerică pentru cele 15 sisteme de solvenţi

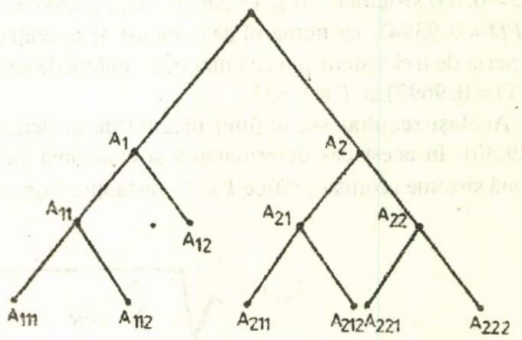


Fig. 2 Arborele partiţiei fuzzy pentru cele 15 sisteme de solvenţi

separare este sistemul 15 (0,775). Dimpotrivă sistemul cel mai puţin eficient va fi considerat sistemul 6, deoarece coeficientul de calitate al partiţiei are valoarea cea mai mare (0,999). Rezultatele obţinute pentru toate cele 15 sisteme de solvenţi sînt prezentate în tabelul 2.

Cînd se aplică acest algoritm în vederea selectării unei combinaţii optime de două sau mai multe sisteme, clasificarea este condusă astfel încît se obţin în final n clase. Din fiecare clasă rezultată se va alege cel mai bun sistem în acord cu valoarea coeficientului de calitate a partiţiei şi a gradului de apartenenţă. In acest mod se vor combina sistemele cele mai eficiente, dar care sînt suficient de diferite pentru ca informaţia redundantă să fie minimă. In tabelul 3 sînt comparate gradele de apartenenţă ale fiecărui sistem de solvenţi la toate clasele corespunzătoare partiţiei fuzzy finale.

In scopul obţinerii unei combinaţii optime de două sisteme cromatografice, ţinînd cont de arborele de clasificare fuzzy binară (figura2), se va alege un sistem din clasa A_{222} (sistemul 15) şi un sistem din clasa A_{221} (sistemul 10). Clasa A_{222} conţine cele mai eficiente sisteme de solvenţi. Luînd în considerare gradele de apartenenţă la această clasă se observă uşor (tabelul 3) că se poate distinge, de exemplu, între sistemul 15

($A_{222}(15) = 0,688$) şi sistemul 14 ($A_{222}(14) = 0,879$) sau sistemul 13 ($A_{222}(13) = 0,945$).

Este de aceea logic să se utilizeze şi combinaţiile (15-14, 15-13) sau (11-13, 11-14). Se poate arăta folosind o reprezentare grafică bidimensională în unităţi hR_f că aceste perechi sînt într-adevăr combinaţiile optime. In ceea ce priveşte o eventuală combinaţie de trei sisteme este evident că se va alege în primul rînd cîte un sistem din clasa A_{222} (15), A_{221} (5 sau 10) şi clasa A_{212} (8 sau 9).

Rezultatele obţinute aplicînd cele trei metode de clasificare şi combinare optimă a sistemelor de solvenţi în cromatografie pe strat subţire par a fi asemănătoare. Totuşi, metoda bazată pe teoria mulţimilor fuzzy, mult mai consistentă, permite o clasificare şi o selectare mai raţională a sistemelor de solvenţi prin intermediul unui singur algoritm şi fără restricţii.

Concluzii

Algoritmul fuzzy de clasificare ierarhică divizivă (CID) oferă noi posibilităţi privind clasificarea mulţimilor de date.

Astfel, acest procedeu, satisfăcînd numeroase cerinţe, impuse tehnicilor de clasificare, permite: 1) clasificarea optimă a mulţimilor de date; 2) o partiţie fuzzy optimă şi o reprezentare geometrică adecvată a acestei partiţii; 3) o structură ierarhică a datelor.

Metoda prezentată în această lucrare realizează o clasificare şi o combinare raţională a sistemelor de solvenţi în cromatografie pe strat subţire. In acest scop s-a utilizat un program în limbajul PASCAL.

Bibliografie

1. MASSARI, D.L. şi KAUFMAN,L., The Interpretation of Analytical Chemical Data by the Use of Cluster Analysis, Wiley, New York, 1983
2. AUF der HEYDE, T.P.E., J.Chem.Educ., **67**, nr.6, 1990, p.461
3. KEKEDY, L. şi DUMITRESCU, D., Rev.Chim.(Bucureşti), **38**, nr.4, 1987, p.339
4. MASSART, D.L., VANDEGINSTE, B.G.M., DEMING, S.N., MICHOTTE, Y. şi KAUFMAN, L., Chemometrics: a Textbook, Elsevier, Amsterdam, 1988
5. VANCEA, R., HOLBAN, S. şi CIUBOTARIU, D., Recunoaşterea formelor, Aplicaţii, Ed.Academiei, Bucureşti, 1989
6. BANDEMER, H., J.Chemometrics, **4**, nr.2, 1990, p.147
7. BLAFFERT, T., Anal.Chim.Acta, **161**, 1984, p.135
8. OTTO, M. şi BANDEMER, H., Anal.Chim.Acta, **184**, 1986, p.21
9. OTTO, M. şi BANDEMER, H., Anal.Chim.Acta, **191**, 1986, p.193
10. BANDEMERT, H. şi OTTO, M., Mikrochim.Acta (Viena), II, 1986, p.93
11. OTTO,M., Tagung Computereinsatz in der Analytik COMPANA',85, Wissenschaftliches Beiträge der Friedrich-Schiller-Universität Jena, 1986, p.97
12. OTTO,M. şi BANDEMER, H., Chemometrics Intell.Lab.Syst., **1**, 1986, p.71
13. HU,Y., SMEYERS-VERBEKE, J. şi MASSARI, D.L., Chemometrics Intell. Lab.Syst., **8**, 1990, p.143
14. HU,Y., SMEYERS-VERBEKE, J. şi MASSART, D.L., Chemometrics Intell. Lab.Syst., **9**, 1990, p.31
15. ZADEH, L.A., Inform.Control, **8**, 1965, p.338
16. DUMITRESCU, D., Teoria clasificării, Universitatea Babeş-Bolyai, Cluj-Napoca, 1991
17. DUMITRESCU, D., Fuzzy Sets and Syst., **28**, 1988, p.145
18. DUMITRESCU,D. şi KÉ.KEDY, L., Rev.Chim., (Bucureşti), **38**, nr.5, 1987, p.428
19. DUMITRESCU,D. şi SÂRBU, C., Chemometrics Intell.Lab.Syst.,
20. MEDIC-SARIC, M., SARIC, S. şi MAYSINGER, D., Acta Pharm.Jugols., **39**, 1989, p.1
21. SÂRBU, C., MARUŢOIU,C. şi NAŞCU, H., Rev.Chim., (Bucureşti), **39**, nr.3, 1988, p.257
22. SÂRBU,C. şi MARUŢOIU,C., Rev.Chim., (Bucureşti), **40**, nr.2, 1989, p.140
23. MOFFAT, A.C., SMALLDON, K.W. şi BRAWON, C., J.Chromatogr., **90**, 1974, p.1
24. MOFFAT,A.C. şi SMALLDON, K.W., J.Chromatogr, **90**, 1974, p.9
25. DE CLERCQ, H. şi MASSARI, D.L., J.Chromatogr., **115**, 1975, p.1
26. OWEN, P., PENDLEBURY, A. şi MOFFAT, A.C., J.Chromatogr., **161**, 1978, p.195
27. KAISER, R.E., Planar Chromatography, vol.1, Alfred Huethig Verlag, Heidelberg, 1986
28. OWEN, P., PENDLEBURY,A. şi MOFFAT, A.C., J.Chromatogr., **161**, 1978, p.187
29. MASSART, D.L. şi DE CLERCQ, H., Anal.Chem., **46**, nr.13, 1974, p.1988
30. MASSART, D.L., LENDERS, P. şi LANWEREYS, M., J.Chromatogr.Sci., **12**, 1974, p.617

Intrat în redacţie: 23. XII. 1992

MARIANA STOICA
MIRCEA POPESCU

Tehnici cu radiotrasori utilizate în industria chimică

C.Z.: 66 / 541 . 2

This paper briefly reviews the application areas of the radiotracers techniques in the field of chemical industry, stressing the most common of these, i.e. determination of residence - time distribution (RTD) in the reactor. To this end, the theoretical bases of the disturbance-reaction technique using radiotracers are presented, the practical examples being performed on two RTD studies worked out in elastomers and organic chemistry units. Based on the experimental data, this technique potential to suplly valuable information on the effect of the parameters specific to the studied chemical system upon the flowing regime, is rendered evident.

Este bine cunoscut faptul că radionuclizii de viaţă scurtă, în special emiţătorii de radiaţii gamma, sînt utilizaţi cu succes în rezolvarea unor probleme ale industriei chimice.

Tehnicile cu trasori radioactivi dau posibilitatea unică de a examina sistemele chimice, la scară industrială, fără interferenţe cu reacţia şi operaţia. Penetrabilitatea radiaţiei gamma prin pereţii utilajelor oferă marele avantaj al detecţiei exterioare, simplificînd astfel experimentul şi, chiar mai mult, făcîndu-l posibil în sisteme în care prelevarea de probe nu este tehnic accesibilă. Informaţiile sînt fără echivoc întrucît este foarte puţin probabil să mai existe altă sursă de radiaţii în sistem, decît cea introdusă pentru experimentări. Din aceste considerente trasorii radioactivi au o aplicabilitate mult mai mare decît trasorii chimici, care produc ambiguităţi. Sînt utilizaţi cu precădere radionuclizii de viaţă scurtă datorită faptului că după efectuarea experienţei, radioactivitatea reziduală nu constituie o problemă de radioprotecţie.

Tehnicile cu radiotrasori implică introducerea unui radionuclid, sub formă chimică compatibilă cu sistemul studiat, într-o secţiune a instalaţiei şi urmărirea evoluţiei lui prin intermediul unor detectori de radiaţii.

Radionuclizii larg utilizaţi pentru lichide, solide şi gaze sînt sumarizaţi în tabelul 1 [1].

Cele mai importante aplicaţii ale tehnicilor cu radiotrasori, care fac obiectul a numeroase studii din ultima decadă, sînt următoarele:

1) determinarea distribuţiilor duratelor de staţionare (DDS) în reactoare chimice;
2) determinarea timpului de omogenizare în reactoare discontinue cu amestecare mecanică;
3) măsurarea vitezelor de curgere în conducte;
4) detecţia pierderilor de materiale în timpul proceselor chimice;
5) urmărirea statistică a proceselor chimice.

Lucrarea face o succintă prezentare a principiilor teoretice ale primului dintre domeniile de aplicaţie specificate, exemplificările practice fiind bazate pe două studii efectuate de autori pe instalaţii din industria elastomerilor şi cea organică.

Chim. MARIANA STOICA, Academia Română. Institutul de Chimie Fizică.
Chim. MIRCEA POPESCU, ICECHIM - Bucureşti.

Tabelul 1

TRASORI RADIOACTIVI PENTRU INVESTIGAREA PROCESELOR CHIMICE

Izotop	Emisie	Timp de înjumătăţire	Forma chimică	Utilizare
Ar - 41	gamma	110 min	gaz	gaz
Xe - 133	gamma	2 - 5 zile	gaz	gaz
Br - 82	gamma	36 h	bromură de amoniu	soluţie apoasă
			brombenzen	lichid org.
Na - 24	gamma	15 h	clorură de sodiu	soluţie apoasă
			hidroxid de sodiu	soluţie apoasă
			naftenat de sodiu	lichid org.
Mn - 56	gamma	2,6 h	acetat de mangan	soluţie apoasă
			naftenat de mangan	lichid org.
La - 140	gamma	40 h	oxid de lantan	solid (adsorbit)

Tabelul 2

DEFINIŢIILE ŞI RELAŢIILE DINTRE FUNCŢIILE DDS

Funcţia	Definiţia - Relaţia
Funcţia de intrare Dirac δ	$\delta(t) = 0 \quad \text{pentru } t \neq 0$
	$\int_0^\infty \delta(t)\,dt = 1$
$E(t)$	$\int_0^\infty E(t)\,dt = 1$
$E(\theta)$	$E(\theta) = \bar{t}.E(t)\,;\ \bar{t} = \int_0^\infty t.E(t)\,dt$
	$\theta = t/\bar{t}$
$F(t)$	$F(t) = \int_0^\infty E(t)\,dt$
$I(t)$	$I(t) = 1 - F(t)$
$I(\theta)$	$I(\theta) = \bar{t}.I(t)$
$\lambda(t)$	$\lambda(t) = E(t)\,I(t)$
$\lambda(\theta)$	$\lambda(\theta) = \bar{t}.\lambda(t)$
Momentul de ordinul 1	$\bar{t} = \int_0^\infty t.E(t)\,dt$
Momentul de ordinul 2	$\sigma_t^2 = \int_0^\infty t^2 E(t)\,dt - \bar{t}^2$
	$\sigma^2_\theta = \int_0^\infty \theta^2 E(\theta)\,d\theta - 1$

1. Determinarea distribuţiilor duratelor de staţionare (DDS) în reactoare chimice. Principii teoretice

Circulaţia fluidelor în reactoare chimice industriale se abate de la cele două modele limită, ideale şi anume: curgerea tip deplasare totală (*D*) şi amestecarea perfectă (*R*) [2], datorită caracteristicilor intrinsece regimului de curgere (laminar, turbulent).

Metoda uzuală pentru caracterizarea fluidelor în reactorul real şi pentru furnizarea de informaţii în ceea ce priveşte efectele parametrilor specifici sistemului asupra regimului de curgere, cu influenţă directă în desfăşurarea proceselor, ce au loc în utilaje la scară de laborator, pilot sau industrială, este metoda determinării DDS prin tehnica de perturbaţie-răspuns.

Răspunsul caracteristic unui sistem liniar la un puls de radiotrasor, considerat ideal, de exemplu funcţie δ, injectat în curentul de fluid la intrarea în aparat corespunde funcţiilor DDS:

- $E(t)$; $E(\theta)$ - funcţia de densitate;
- $F(t) = F(\theta)$ - funcţia de repartiţie;
- $I(t)$; $I(\theta)$ - funcţia internă;
- $\lambda(t)$; $\lambda(\theta)$ - funcţia de intensitate.

Definiţiile şi relaţiile dintre aceste funcţii sînt prezentate în tabelul 2 [3].

Practic, introducerea trasorului în sistem se face într-un anumit timp, astfel că premiza că funcţia de intrare este de tip Dirac nu este valabilă. In această situaţie funcţiile de distribuţie se obţin din analiza semnalului intrare - ieşire. Relaţia dintre funcţiile de intrare şi ieşire este dată de ecuaţia integrală Volterra de ordinul 1[4]:

$$C_2(t) = \int E(t') C_1(t - t)dt' \qquad (1)$$

în care: $C_1(t)$ reprezintă funcţia impulsului; $C_2(t)$ răspunsul sistemului la funcţia impuls-răspuns; $E(t')$ funcţia de densitate DDS de răspuns a sistemului.

Precizia de identificare a lui $E(t')$depinde de metoda aleasă, mărimea fluctuaţiilor măsurate şi proprietăţilor funcţiei de intrare.

Cînd sînt utilizaţi radionuclizi ca trasori, curbele măsurate sînt afectate de fluctuaţii datorate naturii statistice a radiaţiilor, care trebuie netezite matematic, înainte de identificare sau se recurge la una dintre metodele recomandate pentru identificare, ce elimină aceste fluctuaţii:

a) metoda directă, sugerată de Dooge [5] şi modificată pentru analiza DDS de Anderssen şi White [6].

b) analiza parametrică prin transformata Laplace, descrisă de Wen şi Fan [7].

Conform teoriei lui Thyn [8], dacă durata de dozare a trasorului în sistem reprezintă mai puţin de 2% din durata medie de staţionare a fluidului în aparatul studiat, curba de ieşire poate fi considerată totuşi ca un răspuns la o funcţie de intrare. In acest caz, răspunsul măsurat $N(t)$, normat astfel încît bilanţul de radiotrasor să fie satisfăcut, este chiar funcţia de densitate $E(\theta)$, care îndeplineşte condiţia:

$$\int_0^\infty E(\theta)d\theta = 1 \qquad (2)$$

în care

$$E(\theta) = \bar{t}.N(t)/A \qquad (3)$$

A - suprafaţa de sub curba înregistrată.

Identificarea anomaliilor de circulaţie a fluidelor se poate face în modul cel mai simplu prin examinarea directă a curbelor $E(\theta)$ - θ şi, de asemenea, a curbelor derivate din acestea, $I(\theta)$ -θ şi $\lambda(\theta)$-θ, comparativ cu cele ale modelelor de circulaţie neideală propuse în literatura de specialitate. Aceste modele pot fi grupate în două clase principale [9]: una, numită a modelelor de dispersie, care descrie circulaţia în reactoare tubulare de lungime relativ mare şi în straturi granulare, cealaltă, redă circulaţia în reactorele în care amestecarea este importantă, reactoare prevăzute cu sisteme de agitare.

Cu modelul serie R, în care se consideră că fluidul curge printr-o serie de celule de număr N ($1<N<\infty$), egale ca volum, amestecate perfect sînt simulate, la limită, reactoarele (R) şi respectiv, (D), funcţia de densitate a distribuţiei fiind de tip Poisson [10]:

$$E(\theta) = \frac{N^N \theta^{N-1}}{(N-1)!} \exp(-N\theta) \qquad (4)$$

Studiul 1. Influenţa debitului de alimentare asupra caracteristicilor curgerii într-o serie de reactoare pentru copolimerizare în emulsie.

Intr-o serie de 8 reactoare cu amestecare mecanică (fig.1), pentru copolimerizarea în emulsie a butadienei cu α-metilstiren, s-a constatat o conversie mult mai mică decît cea prevăzută în proiect.

Tabelul 3

MOMENTELE DE ORDINUL 1 ŞI 2 ALE DDS PENTRU SERIA $N = 8$

Seria R	$\bar{t}_{serie}$, min	$\bar{t}_R$, min	$\sigma^2\theta$	N
1	67,28	67,28	0,68	1,46
2	145,24	77,28	0,46	2,16
3	204,78	59,54	0,32	3,15
4	294,30	89,52	0,21	4,72
5	378,66	84,36	0,15	6,56
6	449,43	70,77	0,10	9,87
7	531,24	81,81	0,18	12,07
8	595,93	64,69	0,07	13,17

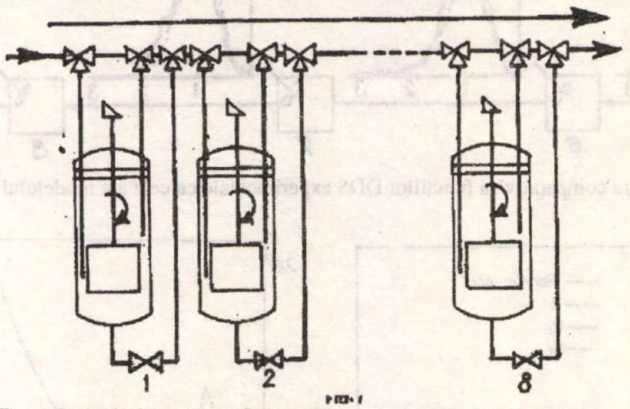


Fig. 1 Seria de 8 reactoare R de la fabricaţia cauciucului butadien α metilstirenic

Pentru verificarea rapidă a cauzelor nerealizării conversiei s-a intreprins un sistem DDS [11], pe întreaga serie, în condiţii de operare curentă. Rezultatele experimentale au fost obţinute prin intermediul metodei perturbaţie-răspuns, utilizînd ca radiotrasor produsul marcat 24NaCl în soluţie apoasă. Intrucît durata dozării radiotrasorului în alimentarea primului reactor din serie a fost de sub 1 min, s-a considerat, conform teoriei lui Thyn [3], că răspunsurile la ieşirile din reactoare sînt chiar funcţiile de densitate ale distribuţiilor.

Avînd în vedere faptul că cele 8 reactoare, teoretic, au volume egale, V_i (i=1-8), un debit de alimentare constant, Q, caracteristicile constructive şi elementele conponente interne identice, pentru verificarea datelor experimentale s-a utilizat modelul serie R, cu un singur parametru N.

Pe baza metodei suprapunerii directe a funcţiilor $E(\theta)$ experimentale peste curbele teoretice (fig.2) s-a putut aprecia că primul reactor din serie prezintă un scurtcircuit accentuat, evidenţiat de modul funcţiei de densitate ce depăşeşte 1, al doilea şi al treilea reactor se comportă ca cvasiamestecătoare, în timp ce următoarele 5 se abat indubitabil de la modelul verificat. Aceeaşi concluzie se poate desprinde şi din evaluarea momentelor de ordinul 1 şi 2 ale distribuţiilor, $\bar{t}$ şi σ^2_θ (tabelul 2) şi de asemenea, din numărul de reactoare N, calculat prin intermediul relaţiei:

$$N = 1 / \sigma^2_\theta$$

Practica industrială arată că amestecarea în reactoare cu recirculare internă, în regim continuu, este una din cele mai complexe operaţii de inginerie chimică, datorită multitudinii de factori care o influenţează şi concură la producerea unor forme de neidealitate.

Aceşti factori pot fi grupaţi în funcţie de configuraţia geometrică a reactorului şi de condiţiile de operare după cum urmează [12]:

- agitator: turaţie, formă, diametru;
- şicane: forma, mărimea, înclinarea şi poziţia lor faţă de perete;
- alimentare: debit, viteza jetului de alimentare, poziţia de intrare a alimentării faţă de ieşire, diferenţa iniţială de densitate între alimentare şi conţinutul vasului.

Deoarece în cazul studiat turaţia agitatorului este fixă, iar modificări în configuraţia geometrică a

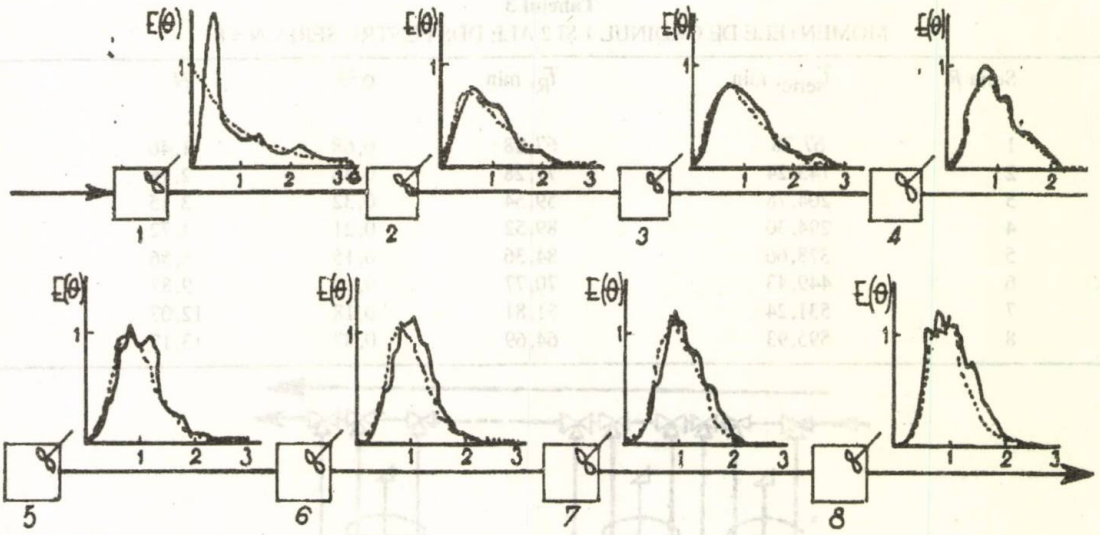


Fig.2 Analiza comparativă a funcţiilor DDS experimentale cu cele ale modelului serie *R*

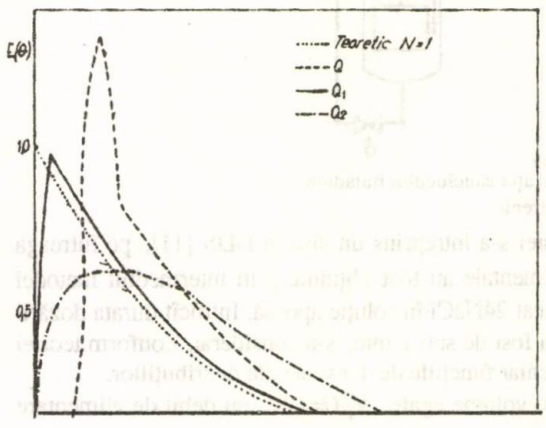


Fig 3 Funcţiile de densitate DDS experimentale

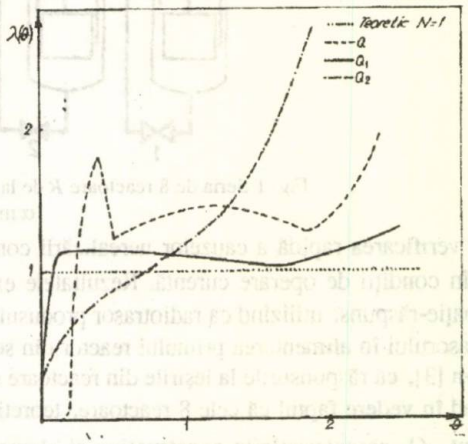


Fig. 4 Funcţiile de intesitate DDS experimentale

reactorului presupun întreruperi de durată ale funcţionării instalaţiei, s-a considerat mai eficient şi mai uşor de abordat experimental un studiu privind influenţa debitului de alimentare asupra caracteristicilor de curgere în primul reactor din serie.

In acest scop, prin intermediul aceleiaşi tehnici nucleare, s-a urmărit distribuţia duratelor de staţionare în condiţiile varierii debitului de alimentare [13]. Experimentările au fost efectuate pe aceeaşi linie de fabricaţie pentru încă două mărimi ale debitului de alimentare, Q_1 şi Q_2, astfel încît $Q_2<Q_1<Q$. Examinarea curbelor $E(\theta)$-θ (fig. 3), precum şi $\lambda(\theta)$-θ (fig.4) arată că numai la valoarea intermediară a debitului, amestecarea este apropiată de cea ideală.

Verificarea datelor experimentale s-a făcut cu un model recomandat pentru circulaţii cvasiideale şi anume Cholette-Cloutier [13], (cu un parametru V_R/V (V_R - volumul efectiv de amestecare, V-volumul reactorului).

Conform modelului, funcţia de distribuţie are expresia:

$$E(\theta) = V/V_R.\exp(-V/V_R.\theta) \qquad (6)$$

La valoarea intermediară a debitului volumetric, circulaţia corespunde modelului, fiind confirmată de înscrierea datelor experimentale pe o dreaptă de forma:

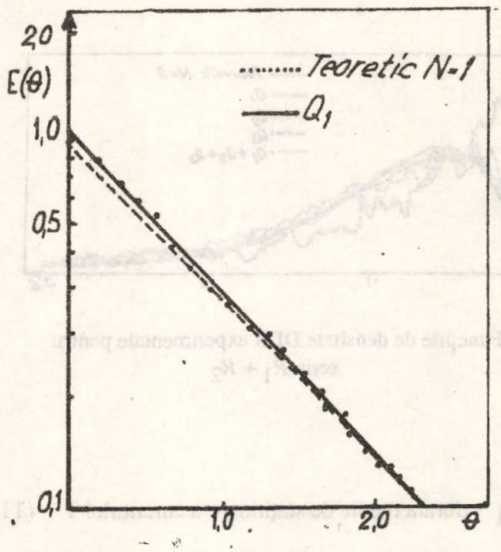


Fig. 5 Reprezentarea semilogaritmică $E(\theta)$ -θ

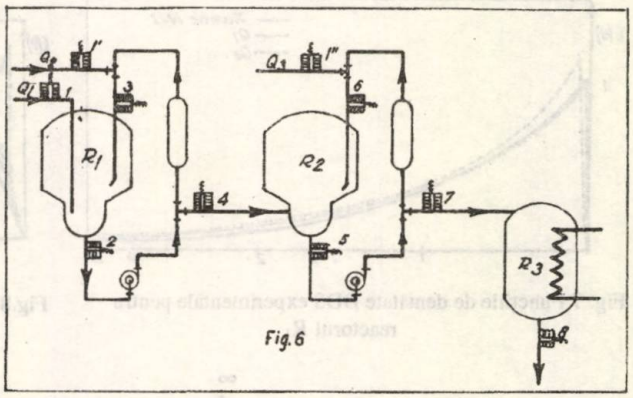


Fig. 6 Schema instalaţiei de la fabricaţia acidului adipic.
1 - 8 puncte de control radiometric

$$\log E(\theta) = 0,0386 - 0,4472.\theta \qquad (7)$$

Din valoarea ordonatei la origine $V/V_R = 1,09$ se obţine parametrul $V_R/V = 0,91$. Funcţia de densitate are expresia:

$$E(\theta) = 1,09.\exp(-1,09.\theta) \qquad (8)$$

In acord cu modelul, volumul efectiv de amestecare reprezintă 91% din volumul total al reactorului.

In concluzie, prima parte a studiului DDS pe seria de 8 reactoare cu amestecare mecanică, în condiţii de operare curentă, a pus în evidenţă anomaliile de curgere în fiecare reactor din serie, iar cea de a doua parte a studiului a dus la stabilirea mărimii optime a debitului de alimentare.

Studiul 2. Analiză DDS în reactoarele de oxidare catalitică a ciclohexanolului la acid adipic.

In scopul elucidării cauzelor realizării unei selectivităţi scăzute la oxidarea catalitică a ciclohexanolului la acid adipic, pe o serie de trei reactoare (fig.6), două cu recirculare externă ($V_1 = V_2 = 50001$) şi unul tubular ($V_3 = 4890$ l) s-a efectuat o analiză DDS cu trasori radioactivi, în condiţii de operare curentă. Primul reactor din serie este alimentat cu reactanţi prin curenţi separaţi, $Q_1 = 4500$l/h şi $Q_2 = 600$l/h, iar al doilea se realimentează cu reactant proaspăt, $Q_3 = 300$l/h.

Răspunsurile la semnele de tip impuls, consecutive pe cele trei fluxuri de alimentare, înregistrate în punctele de control radiometric, au constituit funcţiile de densitate DDS.

S-a încercat verificarea acestor funcţii prin intermediul modelului Treleaven şi Tobgy[14, 15], dezvoltat pentru un reactor continuu cu amestecare, alimentat prin doi curenţi separaţi de debite volumetrice Q_1 şi Q_2, cu o singură evacuare, din care:

$$E(t) = \frac{Q_1 . E_1(t) + Q_2 . E_2(t)}{Q_1 + Q_2} \qquad (9)$$

$$\bar{t} = \frac{Q_1}{Q_1 + Q_2} \cdot \bar{t}_1 + \frac{Q_1}{Q_1 + Q_2} \cdot \bar{t}_2 \qquad (10)$$

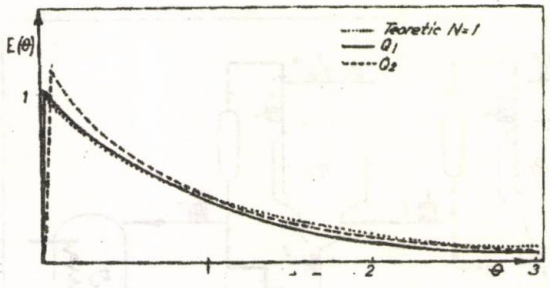


Fig. 7 Funcţiile de densitate DDS experimentale pentru reactorul R_1

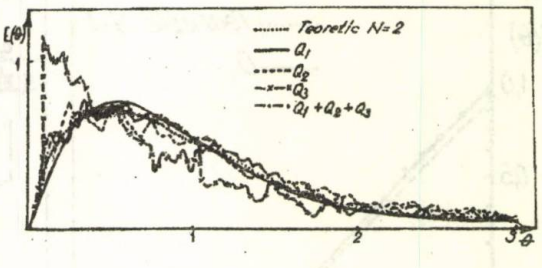


Fig.8 Funcţiile de densitate DDS experimentale pentru seria $R_1 + R_2$

$$\bar{t}_1 = \frac{\int_0^\infty t.E_1(t)\,dt}{\int_0^\infty E_1(t)\,dt} = V_1 / Q_1 \text{ - durata medie de staţionare a curentului 1} \quad (11)$$

$$\bar{t}_2 = \frac{\int_0^\infty t.E_2(t)\,dt}{\int_0^\infty E_2(t)\,dt} = V_2 / Q_2 \text{ - durata medie de staţionare a curentului 2} \quad (12)$$

S-a încercat o extindere a acestui model la 3 curenţi separaţi de alimentare, care circulă în interdependenţă în reactoarele 2 şi 3, caracterizaţi în mod similar:

$$E(t) = \frac{Q_1 . E_1(t) + Q_2 . E_2(t) + Q_3 . E_3(t)}{Q_1 + Q_2 + Q_3} \quad (13)$$

şi

$$\bar{t}_3 = \frac{\int_0^\infty t.E_3(t)\,dt}{\int_0^\infty E_3(t)\,dt} = V_3 / Q_3 \text{ - durata medie de staţionare a curentului 3} \quad (14)$$

O verificare independentă asupra acurateţii valorilor parametrilor $\bar{t}_1$, $\bar{t}_2$, şi $\bar{t}_3$, calculaţi din datele experimentale prin ecuaţiile (11, 12 şi 14), s-a efectuat prin intermediul relaţiei dintre volume [16]:

$$V = V_1 + V_2 + V_3$$

în care V_1, V_2 şi V_3 sînt determinate din ecuaţiile (11, 12 şi 14), iar V din măsurători volumetrice directe. Aceste rezultate sînt redate în tabelul 4.

Analiza DDS în R_1, prin intermediul funcţiei E(θ), aproximată conform relaţiei (9) şi suprapunerii acesteia peste curba teoretică $E(\theta) = e^{-\theta}$ (fig.7) pune în evidenţă o amestecare apropiată de cea ideală. Se observă că forma curbei este dictată de curentul cu debitul majoritar, Q_1. Curentul 2 este afectat de un scurtcircuit reliefat de modul funcţiei $E_2(\theta)$, care are valori peste 1 la $\theta < 0,1$ şi de asemenea, de raportul

$t_1/t_2 > 1$ [17]. Se constată că există o diferenţă între timpul nominal şi durata medie de staţionare experimentală şi deci, implicit, între volumul măsurat şi cel calculat din date DDS, care ar demonstra existenţa unei zone staţionare, reprezentînd aproximativ 2% din volumul reactorului. Această diferenţă poate proveni însă şi din erorile inerente la măsurarea volumului ocupat de lichid şi în citirea debitului şi, de asemenea, din erorile de analiză radiometrică.

In R_2 interferă 3 fluxuri ale masei de reacţie, două provenite din R_1 (Q_1 şi Q_2), iar al treilea din realimentarea cu reactant proaspăt (Q_3). Caracterizarea circulaţiei masei de reacţie la ieşirea din R_2, deci din seria de două reactoare cu recirculare externă, este pasibilă de erori datorate apariţiei unor fluctuaţii mari ale valorilor funcţiilor de densitate, care nu mai pot fi explicate de natura statistică a radiaţiilor şi pentru care netezirea matematică nu este indicată. Această variabilitate este mai accentuată la funcţiile DDS, ce caracterizează fazele organice (fig.8). La fel ca şi în R_1, profilul curgerii este impus de curentul cu debit preponderent şi se constată diferenţe între formele curbelor experimentale şi cele teoretice (N=2). S-a calculat pentru seria de două reactoare un volum inactiv de circa 9% din volumul total, datorat atît scurtcircuitării crescute a curentului 2, cît şi modului combinat de curgere (amestecare cu deplasare) a curentului 3.

Cauzele acestui regim de curgere mixtă sînt greu de identificat datorită complexităţii sistemului studiat.

Este de presupus că una din cauze este distanţa prea mică dintre intrare recirculare şi ieşire reactor, astfel încît, o fracţiune din debitul de recirculare merge direct spre ieşire, în felul acesta nestaţionînd timpul necesar pentru reacţie, iar restul este preluat de masa de reacţie, care provine din R_1 şi întîrziat proporţional cu durata medie de staţionare a acesteia. Altă cauză, care poate fi asociată cu cea descrisă anterior, este viteza liniară prea mare a jetului de intrare. De asemenea, unghiul de întîlnire necorespunzător al jeturilor celor două intrări poate conduce la acelaşi defect de circulaţie.

Regimul de curgere al masei de reacţie pe întreaga serie de reactoare a fost caracterizat prin intermediul distribuţiilor celor trei fluxuri înregistrate la ieşirea din R_3 (fig.9). S-a constatat că funcţiile de densitate, în special cele măsurate pentru curenţii organici sînt afectate de fluctuaţii haotice, care pot fi datorate intrării reacţiei într-un regim nestaţionar. Din cauza variabilităţii mari a valorilor funcţiilor DDS, parametrii statistici $\bar{\tau}$ şi σ^2_θ au fost estimaţi cu o precizie scăzută (tabelul 4).

Ca urmare, aproximarea curgerii s-a făcut prin comparaţii cu funcţii teoretice E(θ) cînd N=3, constatîndu-se abateri importante. S-a evaluat diminuarea volumului activ al întregii serii la aproximativ 19%.

Cum trecerea de la regimul staţionar la cel nestaţionar se produce începînd cu a doua unitate de reacţie, se poate face presupunerea că procesul este condus în condiţii parametrice, care favorizează apariţia reacţiilor oscilante.

Rezultatele acestei analize DDS conduc la concluzia că abaterile de la regimul de curgere prezis de modelul verificat, apar începînd cu a doua unitate de reacţie, care, deşi operată la un raport de recirculare suficient de mare (≈100), astfel încît amestecarea să fie cvasiideală, nu are structura internă corespunzătoare acestei performanţe.

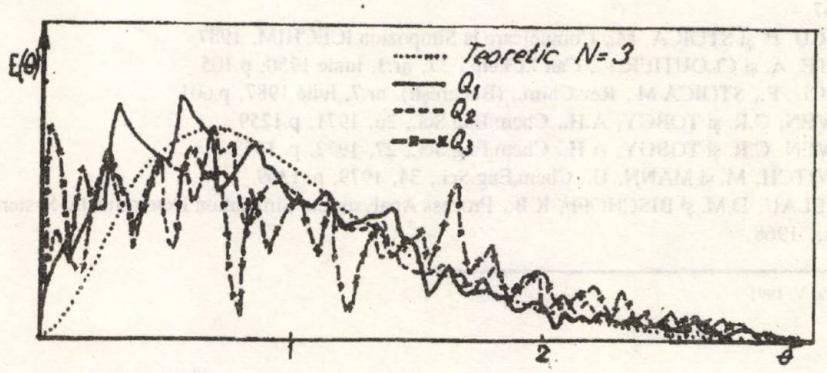


Fig 9 Funcţiile de densitate DDS experimentale pentru seria $R_1 + R_2 + R_3$

Tabelul 4

PARAMETRII $\bar{T}$ ŞI V CALCULAŢI DIN DATE EXPERIMENTALE

Serie	Q	$\bar{T}(h)$	$V(l)$
R_1	Q_1	0,97	4 329
	Q_2	0,91	547
	Q_3	-	-
	$Q_1 + Q_2$	0,96*	4 893*
$R_1 + R_2$	Q_1	1,79	8 055
	Q_2	1,49	894
	Q_3	0,78	243
	$Q_1 + Q_2 + Q_3$	1,69*	9 126*
$R_1 + R_2 + R_3$	Q_1	2,44**	11 014**
	Q_2	1,82**	1 092**
	Q_3	0,81**	244**
	$Q_1 + Q_2 + Q_3$	-	-

* valori calculate din funcţia aproximată

** valori calculate cu o precizie scăzută

Cele două studii prezentate demonstrează numai o fracţiune infimă din potenţialul tehnicilor cu radiotrasori privind investigarea instalaţiilor industriale. In realitate, domeniile de utilizare ale acestor tehnici sînt limitate numai de imaginaţia experimentatorilor şi de probleme ale radioprotecţiei.

Bibliografie

1. CHARLTON, J.S. şi POLARSKI, M., Chem.Eng., 21, nr.2, 1963, p.93
2. MUNTEAN, O, VOINAROSCHI, A. şi BOGZA, G., Aplicaţii la calculul reactoarelor chimice, Ed.Tehnică, Bucureşti, 1984
3. THYN, J., Izotopenpraxis, 19, nr.11, 1983, p.365
4. ZITNY, R. şi THYN, J., Radioisotopy, 20, nr.2, 1979, p.145
5. DOOGE, J.C., SIAM Control 2, 1965, p.396
6. ANDERSEN, A.S. şi WHITE, E.T., Can.J.Chem.Eng., 47, 1969, p.288
7. WEN, C.I. şi FAN, L.T., Models for Flow Systems and Chemical Reactors, N.Y., Dekker, 1975
8. THIN, J., Radioisotopy, 17, nr.5, 1976, p.797
9. MIHAIL, R. şi MUNTEAN, O., Reactoare chimice, Ed. Didactică şi Pedagocică, Bucureşti, 1983
10. MC CABE, W.L., SMITH, J.C., Unit.Operation of Chemical Engineering Mc Graw - Hill Book Compay inc. New York, 1967
11. VASILESCU, P. şi STOICA, M., Comunicare la Simpozion ICECHIM, 1987
12. CHOLETTE, A. şi CLOUTIER, L., Can.J.Chem., 37, nr.3, iunie 1950, p.105
13. VASILESCU, P., STOICA M., Rev.Chim., (Bucureşti), nr.7, iulie 1987, p.601
14. TRELEAVEN, C.R. şi TOBGY, A.H., Chem.Eng.Sci., 26, 1971, p.1259
15. TRELEAVEN, C.R. şi TOBGY, A.H., Chem.Eng.Sci., 27, 1972, p. 1653
16. RUBINOVITCH, M. şi MANN, U., Chem.Eng.Sci., 34, 1979, p. 1309
17. HIMMELBLAU, D.M. şi BISCHOFF, K.B., Process Analysis and Simulation Deterministic Systems., J.Wiley., New York,, 1968

Intrat în redacţie: 9, V. 1991

ION GĂNESCU
LIVIU CHIRIGIU

Tiocianato-complecşii de crom(III) în analiza chimică

Determinarea bismutuiui cu complecşi analogi sării lui Reinecke

C.Z. : 543.7 : 546.87

Some new gravimetric, volumetric (bromatometric and permanganometric) and spectrophotometric methods for the determination of bismuth as $[Bi(Etu)_3][Cr(NCS)_4(amine)_2]_3$ (Etu - ethylene-thiourea, amine-aniline, morpholine, imidazole and benzimidazole) have been described. The results were evaluted on statistical way. The accuracy of the methods is influenced by the nature of the "amine" - ligand.

Bismutul trivalent cu electroni de valenţă 5 s^2 greu ionizabili nu este un ion metalic tipic cu proprietăţi de complexare. Pentru acest metal nu sînt caracteristici complecşi clasici şi chelaţi cu atomi donori de O şi N. Cîţiva liganzi cu atomi donori de S, ca de exemplu ditizona [1], tiocarbamida, tiocarbamaţii [2], tionalida [3], mercaptobenztiazolul [4] etc. sînt convenabili pentru complexarea bismutului trivalent.

În mod analog cu o serie de metale tranziţionale, ca de exemplu : Fe(III), V(III), Mo(III), Mo(V), W(V), Cr(III), Pt(II) şi Pt(IV), bismutul(III) formează tiocianato-complecşi de tipul $Bi(SCN)_x$ ($x = 1, 2, ... 6$). În prezenţa apei aceşti complecşi iau parte în procese de hidroliză succesive, variate [5,6]. În prezenţa unor diamine heterociclice (1, 10-fenantrolina, 2, 2'- dipiridilul), tiocianatul, precipită Bi^{3+} sub formă de $[Bi(o\text{-}fen)_2](SCN)_3$, respectiv $[Bi(dip)_2,](SCN)_3$ [7]. $Bi[Cr(NCS)_6]$ (roşu) a fost întrebuinţat şi pentru determinarea gravimetrică a metalului.

S-a observat că sarea lui Reinecke : $H_4N[Cr(NCS)_4(NH_3)_2]$ şi combinaţiile analoage ale acesteia : amină · $H[Cr(NCS)_4(amină)_2]$ (amină = anilină, alchil-anilină, piridină, picolină, morfolină, derivaţii imidazolului etc.) precipită Bi^{3+} sub formă de săruri complexe de tipul $Bi[Cr(NCS)_4(amină)_2]_3$. Precipitatele roşu-violacee sînt greu solubile în apă. Solubilitatea lor poate fi micşorată într-o măsură considerabilă prin complexarea ionilor de Bi^{3+} hidrataţi. Pentru acest scop pot fi întrebuinţate tioureea, precum şi derivaţii ei de substituţie, ca de exemplu N-metil..., N-etil-..., etilen-tioureea etc.

Sărurile de tipul $[Bi(Etu)_3][Cr(NCS)_4(amină)_2]_3$ au o compoziţie bine definită, o stabilitate termică

Prof.dr.chim. ION GĂNESCU şi chim. LIVIU CHIRIGIU, Universitatea - Craiova. Facultatea de Ştiinţe

considerabilă, (utilizare pentru scopuri gravimetrice), o solubilitate bună în solvenţi organici polari (acetonă, dimetilformamidă), (utilizare pentru scopuri analitice spectrofotometrice).

Conţinutul înalt în NCS^- al complecşilor menţionaţi, ca şi avantajul stoichiometriei de reacţie au permis elaborarea unor metode oxidimetrice pentru dozarea metalului.

Partea experimentală

Combinaţiile analoage sării lui Reinecke au fost obţinute cu ajutorul unor reacţii de substituţie din $K_3[Cr(NCS)_6]$ anhidră şi din aminele corespunzătoare în topitură, fără întrebuinţarea vreunui solvent [8-13].

În această lucrare s-au folosit anilină, morfolină, imidazol şi benzimidazol pentru acest scop.

Sinteza cîtorva săruri complexe de tipul $[Bi(Etu)_3][Cr\{NCS)_4(amină)_2]_3$

Se iau cîte 10 milimoli de $Bi(NO_3)_3$ în 100 ml soluţie şi se completează cu cîte 50 milimoli de derivat al tioureei. Se tratează apoi cu un exces tetratiocianatocromat(III) 2-2,5% în soluţie hidroalcoolică. Precipitatele roşii-violacee se filtrează şi se spală cu apă, apoi se usucă la aer.

Cîteva săruri noi de bismut sînt caracterizate în tabelul 1.

Tabelul 1

NOI SĂRURI COMPLEXE DE TIPUL $[Bi(Etu)_3] \cdot [Cr(SCN)_4(Amină)_2]_3$ respectiv $[Bi(Etu)_3] \cdot [Cr(SCN)_6]$

Nr.	Felul combinaţiei	Masă moleculară calculată, %	Randament	Caracteristica microcristaloscopică	Analiza, % calculat	găsit
1.	$[Bi(Etu)_3]$.	1380,77	98	microcristale	Bi+3Cr	
	$[Cr(SCN)_4(NH_3)_2]_3$			roşii-violete	26,43	26,32
					S 34,82	34,62
					N 21,29	21,19
2.	$[Bi(Etu)_3] \cdot$	1837,07	99	microcristale	Bi+3Cr	
	$[Cr(SCN)_4(Anilin)_2]_3$			roşii-violete	19,87	19,82
					S 26,17	26,00
					N 16,00	15,86
3.	$[Bi(Etu)_3] \cdot$	1921,07	97	microcristale	Bi+3Cr	
	$[Cr(SCN)_4(Benzilamin)_2]_3$			roşii-violete	19,00	18,89
					S 25,03	25,00
					N 15,30	15,22
4.	$[Bi(Etu)_3] \cdot$	1801,31	98	microcristale	Bi+3Cr	
	$[Cr(SCN)4(Morfolin)_2]_3$			roşii-violete	20,26	20,13
					S 26,69	26,57
					N 16,32	16,15
5.	$[Bi(Etu)_3] \cdot$	1687,07	98	microcristale	Bi+3Cr	
	$[Cr(SCN)_4(Imidazol)_2]_3$			roşii-violete	21,63	21,55
					S 28,50	28,43
					N 22,40	22,31
6.	$[Bi(Etu)_3] \cdot$	1987,31	97	microcristale	Bi+3Cr	
	$[Cr(SCN)_4(Benzimidazol)_2]_3$			roşii-violete	18,36	18,20
					S 24,19	24,04
					N 19,02	18,96
7.	$[Bi(Etu)_3] \cdot$	825,97	96	microcristale	Bi+3Cr	
	$[Cr(SCN)_6]$			roşii-violete	31,60	31,49
					S 34,93	34,89
					N 15,25	15,18

"Etu" = etilentiouree , $C_2H_6N_2S$

Studiile termice efectuate de autori au relevat faptul că aceste substanţe sînt stabile pînă la 150-170^{0}C şi sînt convenabile pentru scopuri gravimetrice.

Determinarea gravimetrică a bismutului

Se iau 0,8 - 12 mg Bi^{3+} în 25 - 50 ml soluţie acidă şi se complexează cu un exces de etilentiouree (Etu) (0,1 - 0,2 g). Soluţia galbenă se tratează cu 10-15 ml soluţie 2-2,5% a tetratiocianatodiamincromatului (III) respectiv în metol. După o şedere de 15 - 20 min se filtrează precipitatul roşu violaceu format, se spală cu alcool diluat (1:3) şi se usucă la 110^{0}C în etuvă.

Datele analitice sînt prezentate în tabelul 2.

Determinarea oxidimetrică a bismutului

Se complexează cu un exces de etilentiouree 1,0 - 15 mg Bi^{3+} în 25 - 40 ml HNO_3 1,5 - 2 N, apoi se tratează cu 10-15 ml de amină . $H[Cr(NCS)_4(amină)_2]$ 2-2,5% în metanol. Sarea de bismut precipitată se filtrează pe o hîrtie de filtru şi după spălare se descompune prin fierbere cu 20 ml NaOH 5%.
$Cr(OH)_3$ precipitat se dizolvă în acid clorhidric astfel ca normalitatea acestuia din fiecare probă să fie de 1,7 N. Se adaugă apoi 5 ml CCl_4 şi 10 picături de soluţie ICl [14,15], apoi se titrează cu $KMnO_4$ 0,1 N, sau cu KIO_3 0,1 N. La punctul de echivalenţă soluţia violetă de CCl_4 se decolorează. Datele experimentale sînt trecute în tabelele 3-4.

Reacţiile redox care au loc sînt următoarele :

$$5\ NCS^- + 6\ MnO_4^- + 13\ H^+ = 6\ Mn^{2+} + 5SO_4^{2-} + 5\ HCN + 4\ H_2O$$

$$2\ NCS^- + 3\ IO_3^- + 4\ H^+ = 2\ SO_4^{2-} + 3\ I^+ + 2\ HCN + H_2O$$

Determinarea spectrofotometrică a bismutului

Se precipită 1 - 10 mg Bi^{3+} în 20 - 25 ml HNO_3 1,5 - 2,0 N cu analogii sării Reinecke ca şi în cazul metodelor volumetrice şi gravimetrice. Precipitatul se filtrează pe un creuzet filtrant, apoi se dizolvă în acetonă. Soluţia roşu-violacee se adună într-un balon cotat de 25 ml completîndu-se cu acetonă pînă la semn. Dacă se utilizează rodanilat ($NH_4[Cr(NCS)_4(anilină)_2]$) pentru precipitare, extincţia se măsoară la 530 - 540 nm folosind un filtru verde. Soluţiile urmează legea lui Lambert-Beer în domeniul de concentraţie amintit. Coeficientul molar de extincţie a complexului : $[Bi(Etu)_3][Cr(NCS)_4(anilină)_2]_3$ în acetonă este :

$\varepsilon = 638\ cm^{-1}mol^{-1}$.

Curba de calibrare a acestui complex este prezentată în figura 1.

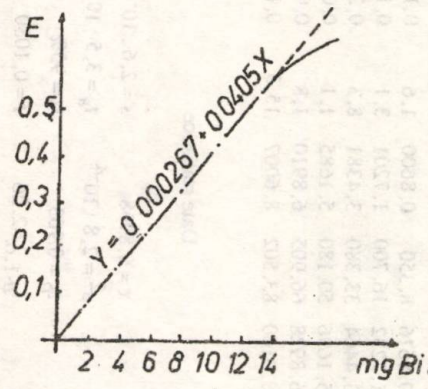


Fig.1.

Tabelul 2

DETERMINAREA GRAVIMETRICĂ A Bi^{3+} CA $[Bi(Etu)_3][Cr(NCS)_4(anilină)_2]_3$ ("A"), $[Bi(Etu)_3][Cr(NCS)_4(morfolină)_2]_3$("B"), $[Bi(Etu)_3][Cr(NCS)_4$ (imidazol)$_2]_3$ ("C") şi $Bi(Etu)_3][Cr(benzimidazol)_2]_3$ ("D")

Forma de determinare																	
	A				B				C					D			
Bi^{3+}, mg luat	"A", mg găsit	Bi^{3+}, mg găsit	Eroarea mg 10^{-3}	Eroarea %	"B", mg găsit	Bi^{3+}, mg găsit	Eroarea mg 10^{-3}	Eroarea %	Bi^{3+}, mg luat	"C", mg găsit	Bi^{3+}, mg găsit	Eroarea mg 10^{-3}	Eroarea %	"D", mg găsit	Bi^{3+}, mg găsit	Eroarea mg 10^{-3}	Eroarea %
0,8616	8,350	0,8600	1,6	0,18	8,348	0,8598	1,8	0,20	0,8616	7,712	0,8575	4,1	0,17	8,962	0,8585	3,1	0,35
1,7232	16,700	1,7201	3,1	0,18	16,430	1,7218	1,4	0,08	1,7232	15,462	1,7193	3,9	0,22	17,963	1,7208	2,4	0,13
3,4464	33,380	3,4381	8,3	0,24	32,851	3,4427	3,7	0,10	3,4464	30,971	3,4439	2,5	0,07	35,792	3,4288	17,6	0,51
5,1696	50,180	5,1685	1,1	0,02	49,12	5,1483	21,3	0,41	5,1696	46,438	5,1639	5,7	0,09	53,914	5,1649	4,7	0,09
6,8928	66,905	6,8910	1,8	0,02	65,744	6,8899	2,9	0,04	6,8928	61,652	6,8557	37,1	0,53	71,882	6,8862	6,6	0,09
8,6160	83,502	8,6007	15,3	0,17	81,985	8,5920	24,0	0,27	8,6160	77,215	8,5863	22,7	0,34	89,815	8,6024	11,8	0,13
Date statistice					Date statistice				Date statistice					Date statistice			
$x = 6,8968$		$s = 2,6 \cdot 10^{-2}$			$x = 6,8994$		$s = 1,92 \cdot 10^{-2}$		$x = 6,9009$		$s = 1,7 \cdot 10^{-2}$			$x = 6,8937$		$s = 1,5 \cdot 10^{-2}$	
$s^2 = 2,8 \cdot 10^{-4}$		$t_a = 3,5 \cdot 10^{-2}$			$s^2 = 2,2 \cdot 10^{-4}$		$t_a = 1,002$		$s^2 = 6,8 \cdot 10^{-4}$		$t_a = 0,189$			$s^2 = 3,7 \cdot 10^{-4}$		$t_a = 3,2 \cdot 10^{-2}$	
$t_b = 0.903$		$\alpha = 95\%$			$t_b = 1,387$		$\alpha = 95\%$		$t_b = 0,281$		$\alpha = 95\%$			$t_b = 0,538$		$\alpha = 95\%$	
$t_{n-1}, \alpha = 2,26$		$f = 0,1030$			$t_{n-1}, \alpha = 2,26$		$f = 0,1048$		$t_{n-1}, \alpha = 2,26$		$f = 0,1112$			$t_{n-1}, \alpha = 2,26$		$f = 0,0958$	

Tabelul 3

DETERMINAREA PERMANGANOMETRICĂ A Bi^{3+} SUB FORMĂ DE $[Bi(Etu)_3][Cr(NCS)_4(ANILIN)_2]_3$ ("A"), $[Bi(Etu)_3][Cr(NCS)_4(MORFOLIN)_2]_3$ ("B"), $[Bi(Etu)_3][Cr(NCS)_4(IMIDAZOL)_2]_3$ ("C") ŞI $[Bi(Etu)_3][Cr(NCS)_4(BENZIMODAZOL)_2]_3$ ("D")

Forma de determinare											
A				B			C			D		
Bi^{3+}, mg luat	Bi^{3+}, mg găsit	Eroarea mg	%	Bi^{3+}, mg găsit	Eroarea mg	%	Bi^{3+}, mg găsit	Eroarea mg	%	Bi^{3+}, mg găsit	Eroarea mg	%
1,7232	1,7206	0,0036	0,22	1,7185	0,0047	0,27	1,7206	0,0026	0,15	1,7121	0,0111	0,64
3,4464	3,4417	0,0047	0,15	3,4388	0,0076	0,22	3,4343	0,0121	0,35	3,4332	0,0132	0,38
5,1696	5,1677	0,0041	0,07	5,1365	0,0331	0,64	5,1516	0,180	0,34	5,1526	0,0170	0,32
6,8928	6,8835	0,0093	0,13	6,8806	0,0122	0,17	6,8835	0,0093	0,13	6,8792	0,0137	0,19
8,6160	8,6015	0,0145	0,13	8,5754	0,0406	0,47	8,5899	0,0261	0,30	8,5982	0,0188	0,21
10,3392	10,3166	0,0226	0,21	10,3021	0,0371	0,35	10,3166	0,0226	0,21	10,3286	0,0106	0,10
Date statistice				Date statistice			Date statistice			Date statistice		
x =6,8878 s = 1,3·10^{-2}				x = 6,8863 s = 9,7·10^{-3}			x = 6,8933 s =0,85·10^{-2}			x =6,8959 s=1,1·10^{-2}		
s^2=1,8·10^{-4} t_a=0,342				s^2=0,95·10^{-4} t_a=0,518			s^2=0,72·10^{-4} t_a=0,024			s^2=1,3.10^{-4} t_a=0,56		
t_b = 0,85 α = 95%				t_b = 0,372 α = 95%			t_b = 0,690 α =95%			t_b = 1,05 α =95%		
$t_{n-1,\alpha}$ =2,26				$t_{n-1,\alpha}$ = 2,26			$t_{n-1,\alpha}$=2,26			$t_{n-1,\alpha}$ =2,26		

Tabelul 4

DETERMINAREA IODATOMETRICĂ A Bi^{3+} SUB FORMĂ $[Bi(Etu)_4][Cr(NCS)_4(Anilin)_2]_3$ ("A"), $[Bi(Etu)_3][Cr(NCS)_4(MORFOLIN)_2]_3$ ("B"), $[Bi(Etu)_3][Cr(NCS)_4(IMIDAZOL)_2]_3$ ("C") ŞI $[Bi(Etu)_3][Cr(NCS)_4$ (BENZIMIDAZOL)$_2]_3$ ("D")

Forma de determinare											
A				B			C			D		
Bi^{3+}, mg luat	Bi^{3+}, mg găsit	Eroarea mg	%	Bi^{3+}, mg găsit	Eroarea mg	%	Bi^{3+}, mg găsit	Eroarea mg	%	Bi^{3+}, mg găsit	Eroarea mg	%
1,7232	1,7194	0,0038	0,22	1,7185	0,0047	0,27	1,7179	0,0053	0,30	1,7121	0,0111	0,64
3,4464	3,4417	0,0047	0,13	3,4386	0,0076	0,22	3,4496	0,0032	0,09	3,4388	0,0094	0,24
5,1696	5,1677	0,0041	0,07	5,1365	0,0331	0,64	5,1655	0,0041	0,07	5,1516	0,0180	0,34
6,8928	6,8835	0,0093	0,13	6,8808	0,0122	0,17	6,8632	0,0296	0,42	6,8777	0,0151	0,21
8,6160	8,6015	0,0145	0,13	8,5754	0,0406	0,47	8,7770	0,051	0,21	8,5899	0,0361	0,30
10,3392	10,3166	0,0226	0,21	10,3021	0,0371	0,35	10,1311	0,0081	0,07	10,3021	0,0371	0,35
Date statistice				Date statistice			Date statistice			Date statistice		
x =6,8678 t_a=0,333				x =6,8963 t_a=0,428			x=6,8980 t_a=0,198			x=6,8961 t_a=0,817		
s^2 =1,6.10^{-4} t_b=0,026				s^2=0,9.10^{-4} t_a=0,342			s^2=5,6.10^{-4} t_b=1,23			s^2=0,8.10^{-4} t_b=1,08		
s =1,2.10^{-2} t_{n-1}, α=2,26				s=9,7.10^{-3} t_{n-1}, α=2,26			s=2,2.10^{-2} t_{n-1}, a=2,26			s=0,9.10^{-2} t_{n-1}, α=2,26		
α = 95%				α = 95%			α = 95%			α = 95%		

Concluzii

1.S-a obţinut un număr de şapte săruri noi complexe ale bismutului de tipul $[Bi(Etu)_3][Cr(NCS)_4(amină)_2]_3$.

2.S-au elaborat metode noi gravimetrice, oxidimetrice şi spectrofotometrice pentru determinarea bismutului sub formă de $[Bi(Etu)_3][Cr(NCS)_4(amină)_2]_3$, unde amină=anilină, morfolină, imidazol sau benzimidazol.

Prelucrarea statistică a rezultatelor gravimetrice şi volumetrice a relevat faptul că prin utilizarea reactivilor $NH_4[Cr(NCS)_4(anilină)_2]$ şi $NH_4[Cr(NCS)_4(morfolină)_2]$ ca agenţi de precipitare, rezultatele sînt mai precise şi mai sensibile decît în cazul derivaţilor imidazolului.

3.S-a constatat că ionii metalelor tranziţionale şi grele, care nu se complexează în mediu acid cu Etu (Mn, Zn, Co, Cu, Cd, Fe(II,III), Cr, La, Ce, Ti, Th, U), nu interferează în aceste determinări.

Bibliografie

1. NIELSCHE, W. şi BÖLTZ, W., Z.Analyt. Chem., **142**, 1954, p.321
2. ASMUS, E. şi MARSEC, G., Z.Analyst. Chem., **225**, 1967, p.252
3. BERG, R. şi ROEBLING, W., Z.Angew. Chem., **48**, 1935, p.597
4. SPACU, G. şi KURAS, M., Z.Analyst. Chem., **104**, 1936, p.88
5. KINGERY, W.D. şi HUME, D.N., J.Amer. Chem. Soc., **71**, 1949, p.2393
6. RÖZYCKI, C. şi MAKSJAN, J., Chem. Anal., Warsaw, **15**, 1970, p.391
7. GREGOROWITZ, Z., KLIMA, E., SILVA, E. şi BUHL, F., Z.Analyt. Chem., 214, 1965, p.25
8. RIPAN, R., GĂNESCU, I. şi VÁRHELYI, C., Z.Anorg.Allg. Chem., **357**, 1968, p.140
9. GĂNESCU, I., VÁRHELYI, C. şi PROTEASA, M.: Rev. Chim. Minérale, Paris, **10**, 1973, p.671
10. GĂNESCU, I., VÁRHELYI, C., BRINZAN, G. şi BOBOC , L., Monatshefte Chem., **106**, 1975, p.1071
11. GĂNESCU, I., VÁRHELYI, C. şi OPRESCU, D., J.Inorg.Nucl. Chem., **37**, 1975, op.328
12. GĂNESCU, I., VÁRHELYI, C., CALU, N. şi BRINZAN, G., Rev. Chim., (Bucureşti), **30**, 1985, p.309
13. GĂNESCU, I., BOROS, M., PAPA, I. şi PREDA, M., Z.Anorg.Allg.Chem., **547**, 1987, p.225
14. DESMUCH, G., IOSHI, M., Z.Analyst Chem., **142**, 1969, p.275
15. GĂNESCU, I., VÁRHELYI, C., BOBOC, L. şi BRINZAN, G., Chem. Anal. Warşaw, **22**, 1977, p 413
16. YOUDEN, W., Statistical Methods for Chemists, John Wiley & Sons, Inc. New-York, 1955, p.40

Intrat în redacţie : 6.VII.1992

brevete

PROCEDEU DE OBŢNERE A UNUI MEDIU DE CULTURĂ

Brevet RO nr. : 104 281

Invenţia se referă la un procedeu de obţinere a unui mediu de cultură pentru cultivarea ţesutului osos, cu utilizare în biologie şi medicină.

Procedeul, conform invenţiei, constă dintr-un adaos de hidrolizat de colagen şi keratină, antibiotice şi ser normal de viţel la un mediu de 199 Morgan-Morton-Tarker. Hidrolizatul de colagen şi keratină se obţine prin hidroliza alcalină a unui amestec de păr şi piele de iepure cu soluţie NaOH 0,3-0,4 M, la temperatura de 20 - 125^{0}C, timp de 5-6 h şi se sterilizează prin autoclavare.

Mediul de cultură, obţinut conform invenţiei, prezintă următorul avantaj :

- permite menţinerea stabilităţii ţesutului osos pe termen lung.

Cerere de brevet nr. : 138 762

Titular : Institutul de Ştiinţe Biologice, Bucureşti

Int.Cl.$_5$: C 12 N 5/02

ELENA CATANĂ
IOANA MATEESCU
VERA GIURCĂNEANU
ANA PINTEA
VIRGIL BĂDESCU
TEOFIL BOTA

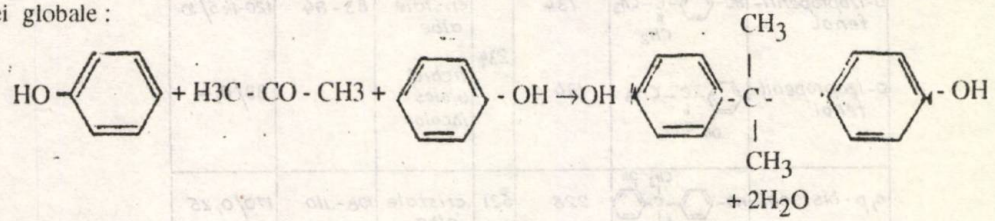
Studii privind caracterizarea bisfenolului utilizat pentru sinteza policarbonaţilor

C.Z. : 547.566.1

By various analysis methods, i.e. CSS, UV-VIS spectroscopy and SM spectroscopy coupled with CG, assessments concerning the polycarbonate-grade bisphenol characterization were made, and safe and efficient metods for the purity control were developed. The analytic study performed, corroborated with the gross analysis of the polymerization - purified product behaviour, will allow the technological parameters optimization in order to get a suitable product for the polycarbonates synthesis.

O sinteză catalizată de schimbători de ioni cu aplicaţie industrială este cea de condensare a fenolului cu acetona pentru obţinerea bisfenolului (2,2 bis-*p*-hidroxifenil-propan) intermediar de bază în fabricarea răşinilor epoxi şi a policarbonaţilor [1,2].

Reacţia de condensare a fenolului cu acetona, în prezenţa agenţilor de condensare acizi, decurge conform ecuaţiei globale :



În literatura de specialitate Reinicker şi Gates [3] propun ca mecanism pentru condensare, utilizînd răşini sulfonice, formarea legăturilor de hidrogen puse în evidenţă experimental prin spectroscopie în infraroşu.

Mecanismul propus (fig.1) constă în atacul electrofil asupra inelului aromatic de către un intermediar polar reactiv, care poate fi un ion de carboniu. Prima etapă constă în formarea legăturilor de hidrogen între grupa $\geq$CO a acetonei şi grupa sulfonică din răşină (I). Acest intermediar (I) este de aşteptat să reacţioneze rapid cu fenolul din mediu nepolar înconjurător formînd un alcool terţiar (II), care poate trece rapid într-un ion de carboniu(III). Etapa finală, de formare a moleculei de bisfenol, are loc neionic, prin legături de hidrogen.

Acest tip de mecanism explică şi formarea unor produse secundare citate în literatură [4,5], care pot să apară în timpul sintezei sau prelucrărilor ulterioare, centralizate în tabelul 1.

Utilizarea bisfenolului ca materie primă la obţinerea policarbonaţilor implică asigurarea unor caracteristici de calitate foarte severe, prezentate sintetic în tabelul 2, ceea ce a impus necesitatea găsirii unor metode eficiente şi sigure de control al purităţii acestuia.

Ing.ELENA CATANĂ, ing.IOANA MATEESCU, chim.VERA GIURCĂNEANU, subing. ANA PINTEA, chim. VIRGIL BĂDESCU şi ing. TEOFIL BOTA - ICECHIM - Bucureşti.

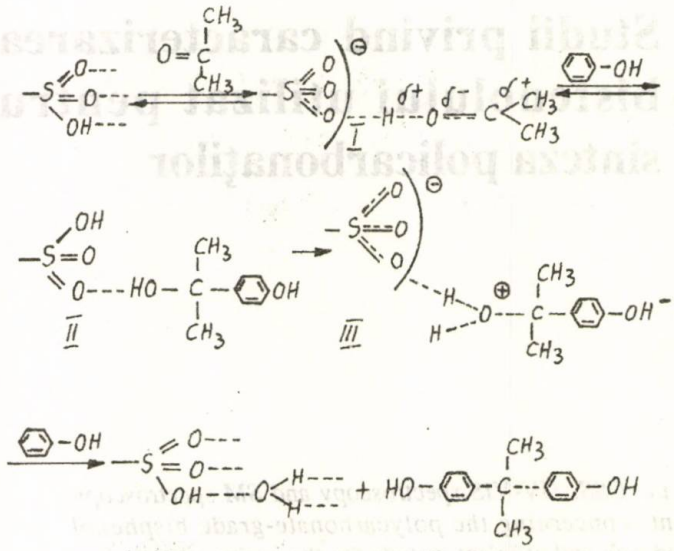
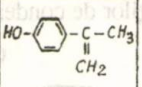
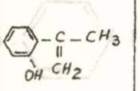
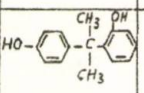
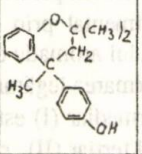
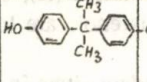
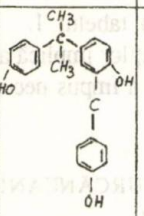


Fig.1. Mecanismul reacţiei de condensare fenol-acetonă decurgînd prin legături de hidrogen

Tabelul 1

PRODUSE SECUNDARE IDENTIFICATE PE BAZĂ DE ETALOANE ÎN BISFENOL PURIFICAT

COMPONENT	FORMULA STRUCTURALĂ	MASA MOLECULARĂ	NR. scan. fig. 3-5	ASPECT	TEMPERATURĂ, °C	
					TOPIRE	FIERBERE /mm Hg
fenol		94	151	cristale albe	40,8	84/20
p-izopropenil-fenol		134		cristale albe	83-84	120-145/10
o-izopropenil-fenol		134	234	lichid uleios incolor		39/0,4
o,p-bisfenol		228	521	cristale albe	108-110	170/0,25
codimer		268	747	cristale albe	156	165-170/0,25
p,p-bisfenol (BFA)		228	747	cristale albe	156-157	170/0,3
Trisfenol		363		cristale albe	191-193	240-245/0,25

Tabelul 2

CARACTERISTICI DE CALITATE PENTRU BISFENOL MATERIE PRIMĂ PENTRU SINTEZA POLICARBONAŢILOR

Specificaţie	Valoare
Aspect, solizi sau cristale	albe
Pct.congelare, ^{0}C min	156
Culoare topitură, ^{0}Hz	50
Transmisia luminii, %, min	98
Apă, %, maxim	0,1
Cenuşa, %, maxim	0,005
Fier, ppm, maxim	1
Fenol, %, maxim	0,05
Codimer, %, maxim	0,05
O,p bisfenol, %, maxim	0,1
Trisfenol, %, maxim	0,05

Prezenţa unor impurităţi chiar şi sub limita de detecţie a metodelor uzuale influenţează reacţiile de sinteză ale polimerilor ca agenţi de ramificare cu implicaţii negative asupra proprietăţilor mecanice şi a prelucrabilităţii.

În lucrare sînt prezentate studiile efectuate prin cromatografie pe strat subţire (CSS), spectroscopie UV_VIS şi prin sprectroscopie de masă (SM) cuplată cu cromatografia de gaze (CG), în vederea adîncirii aspectelor analitice legate de caracterizarea bisfenolului utilizat pentru sinteza policarbonaţilor.

Partea experimentală

Una dintre variantele fluxului de purificare avansată pentru obţinerea calităţii superioare a policarbonaţilor implică completarea actualei tehnologii de fabricare a bisfenolului epoxi [6] cu o fază de evaporare peliculară la vid avansat a produsului, urmată de o treaptă suplimentară de recristalizare din solvent.

Produsul rezultat pe acest flux de prelucrare a fost caracterizat, primul aspect fiind încadrarea acestuia în caracteristicile de calitate prevăzute pentru policarbonaţi.

În acest sens au fost selectate pentru analiză o serie de probe după cum urmează :

- proba 1, bisfenol import (Japonia) ca referinţă ; BFA - (*1*);
- proba 2, bisfenol epoxi distilat ; BFA-*D* (2);
- proba 3, bisfenol epoxi distilat şi recristalizat din toluen, BFA-*R* (3);
- proba 4, bisfenol epoxi distilat şi recristalizat din toluen şi apă, BFA-R_1 (*4*).

Caracteristicile mostrelor studiate sînt prezentate în tabelul 3.

Tabelul 3

CARACTERISTICILE BISFENOLULUI PURIFICAT

Caracteristica Mostra de bisfenol	Import - BFA (1) Japonia	BFA-D(2)	BFA-R(3)	BFAR$_1$(4)
Aspect, cristale	albe	solizi cu uşoară tentă gălbuie	albe	albe
Culoare topitură, ^{0} Hz	40	100 - 120	60 - 80	40
Transmisie, %	99	96	98	99
Cenuşă, % g	lipsă	0,005	lipsă	lipsă
Fe, ppm	0,5	1	0,5	0,5
Analiză CSS, % g				
Codimer (C)	< 0,025	0,05	< 0,025	< 0,025
Fenol (F)	< 0,01	0,1	< 0,01	< 0,01
Izopropenilfenol (iPrF)	0,025	0,65	0,075	0,025
Trisfenol (T)	< 0,025	0,025	< 0,025	< 0,025

Fig.2.Cromatograma pentru mostre bisfenol purificat (*i*-PrF - Izopropenilfenol, etalon): BFA - (*1*) - Bisfenol import (Japonia), etalon; BFA - D(*2*) - Bisfenol epoxi distilat; T - Trisfenol (etalon); BFA - R(*3*) - Bisfenol epoxi distilat şi recristalizat din toluen ; F - Fenol ; BFA - R_1(*4*) - Bisfenol epoxi distilat şi recristalizat din toluen şi apă; C - Codimer (etalon) (Conc. -iPrF - concentrat izopropenilfenol)

În prima etapă probele au fost analizate prin CSS (fig.2) utilizînd ca fază staţionară plăci de sticlă sau folii din plastic 20 x 20 cm şi ca fază mobilă amestecul cloroform : acetonă 5 : 1.După migrarea şi uscarea probelor, detecţia spoturilor separate s-a făcut prin stropire cu amestec 1 : 1 soluţie alcoolică de clorură ferică 5% şi soluţie de fericianură de potasiu 0,25%.

Dozarea cantitativă s-a făcut comparînd mărimea şi intensitatea de culoare a zonelor separate din probe cu cele ale etaloanelor de produse secundare (izopropenilfenol, codimer, trisfenol) sintetizate la nivel de laborator.

În scopul obţinerii unor date suplimentare în completarea informaţiilor privind natura şi limitele de detecţie a impurităţilor din bisfenol, mostrele purificate au fost analizate în paralel cu metoda uzuală (CSS) şi prin SM cuplată cu CG. Probele au fost analizate cu spectrometru de masă cu dublă focalizare tip 70-SE cuplat cu un cromatograf de gaze tip HP-5890.

Condiţiile de lucru au fost următoarele :

a. La spectru de masă : sursă de excitare cu impact electronic la 70 eV, tensiunea de accelerare 8-KV, temperatura în sursa de ioni 180^0C, introducerea probei în camera de ionizare s-a realizat după separarea gaz-cromatografică.

b. Cromatograf de gaze cu coloană capilară din cuarţ L=25 m, cu fază staţionară OV-1, temperatură de lucru în regim programat de la 40-200^0C / 15^0C/min şi în continuare pînă la 280^0C/ 25^0/min, temperatura la ejector 270^0C.

Cromatogramele probelor analizate se prezintă în figurile 3-5, identificarea componenţilor făcîndu-se prin comparare automată cu biblioteca de spectre NBS şi spectrele etaloanelor.

În ideea corelării variaţiilor sensibile de compoziţie (apropiate de limitele de detecţie a metodelor investigate) controlul impurificării s-a apreciat şi prin spectroscpie de absorbţie în vizibil, folosind un aparat SPECORD UV-VIS în cuve de 1 cm.

Întrucît determinarea la aceste limite de concetraţii pe componenţi individuali este destul de dificilă s-a procedat la o determinare globală folosind ca etalon pentru impurităţi un concentrat de izopropenilfenol (întrucît această impuritate a fost decelată ca produs majoritar în bisfenolul purificat). Acesta a fost obţinut la nivel de laborator prin descompunerea bisfenolului "calitate epoxi" în prezenţă de NaOH pulbere (1% faţă de bisfenol).

Sistemul studiat a fost simulat prin prepararea unui amestec sintetic de bisfenol (Japonia), în care concentraţia de produse secundare a fost variată în intervalul 0,02-2%, modificările de compoziţie fiind sesizate spectral prin determinarea transmisiei la 480 nm a soluţiei de bisfenol 40% în acetonă.

Rezultatele obţinute sînt prezentate sintetic în diagrama din figura 6, unde au fost trasate şi valorile transmisiei pentru mostrele de bisfenol purificat, care s-au luat în studiu. Trasarea punctelor pentru aceste probe s-a făcut în funcţie de cantitatea de impurităţi dozate prin CSS.

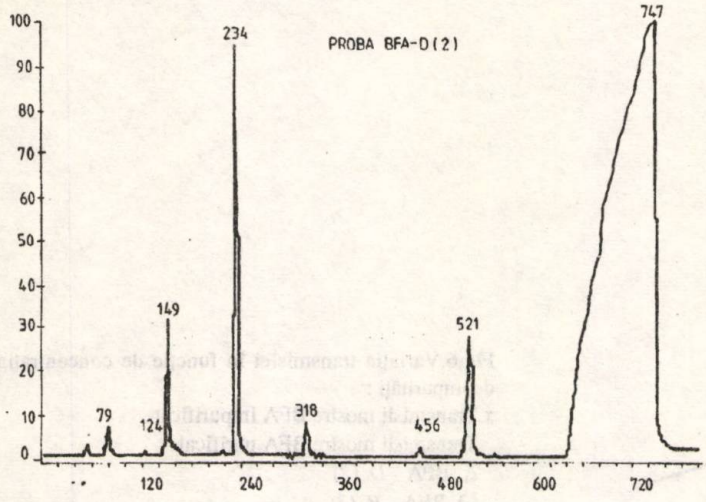


Fig.3.Cromatograma bisfenolului epoxi distilat

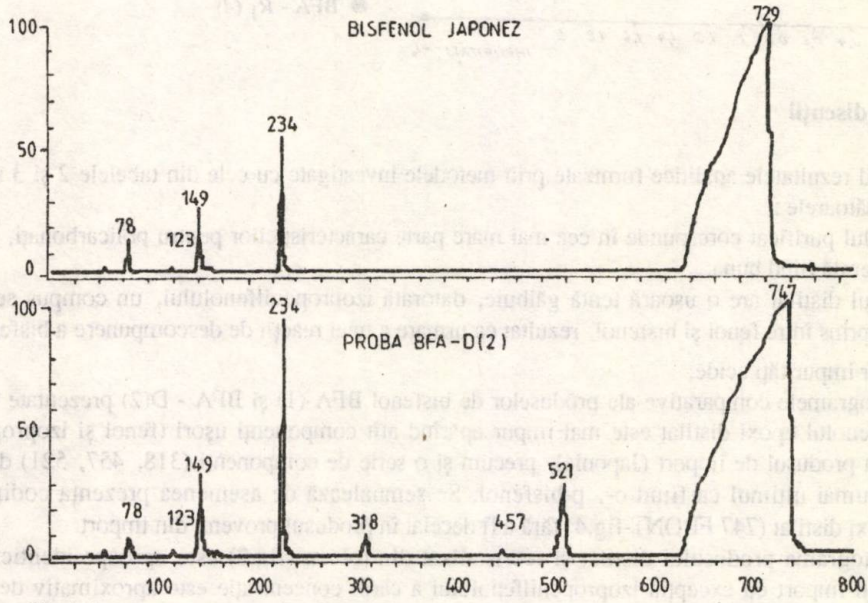


Fig.4.Cromatograme comparative bisfenol import (Japonia) şi bisfenol epoxi distiliat

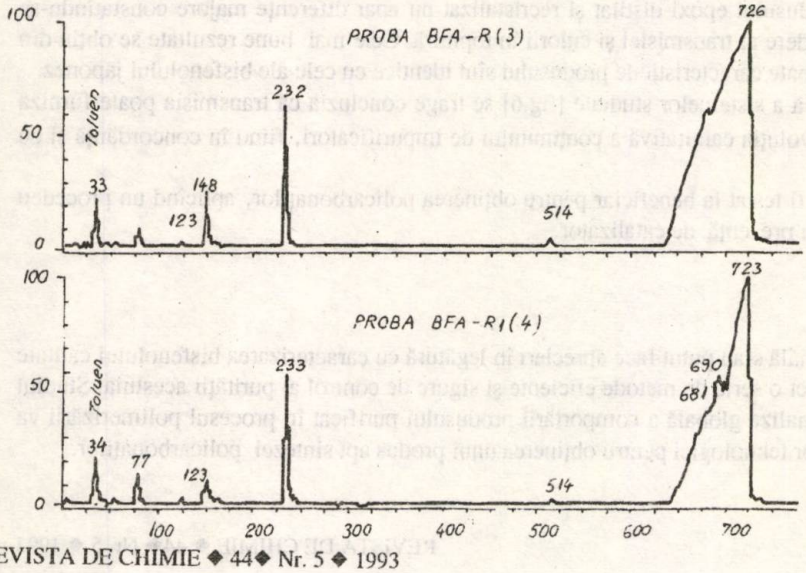


Fig.5.Cromatograme comparative bisfenol epoxi distilat şi recristalizat

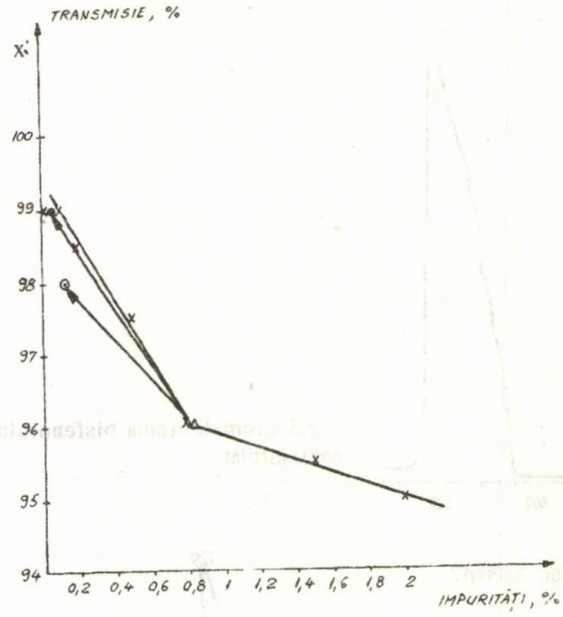


Fig.6.Variaţia transmisiei în funcţie de concentraţia de impurităţi :
x Transmisii mostre BFA impurificat
Transmisii mostre BFA purificat
Δ BFA - *D* (*2*)
○ BFA - *R* (*3*)
● BFA - R_1 (*4*)

Rezultate şi discuţii

Coroborînd rezultatele analitice furnizate prin metodele investigate cu cele din tabelele 2 şi 3 s-au pus în evidenţă următoarele :

1. Bisfenolul purificat corespunde în cea mai mare parte caracteristicilor pentru policarbonaţi, încadrarea analitică generală fiind bună.

2. Produsul distilat are o uşoară tentă gălbuie, datorată izopropenilfenolului, un compus secundar cu R_f(fig.2), cuprins între fenol şi bisfenol, rezultat ca urmare a unei reacţii de descompunere a bisfenolului de prezenţa unor impurităţi acide.

3. Cromatogramele comparative ale produselor de bisfenol BFA-(1) şi BFA - D(2) prezentate în figura 4 arată că bisfenolul epoxi distilat este mai impur apărînd atît componenţi uşori (fenol şi izopropenilfenol) prezenţi şi în produsul de import (Japonia), precum şi o serie de componenţi (318, 457, 521) din care s-a identificat numai ultimul ca fiind o-, p-bisfenol. Se semnalează de asemenea prezenţa codimerului în produsul epoxi distilat (747 FRONT-fig.4) fără a fi decelat în produsul provenit din import.

4. Cromatograma produsului distilat şi recristalizat din toluen (fig.2) este aproape identică cu cea a etalonului din import cu excepţia izopropenilfenolului a cărui concentraţie este aproximativ de 3 ori mai mare.

5. Între cromatogramele produsului epoxi distilat şi recristalizat nu apar diferenţe majore constatîndu-se însă o nuanţare din punct de vedere al transmisiei şi culorii în topitură. Cele mai bune rezultate se obţin din amestec de toluen şi apă, cînd toate caracteristicile produsului sînt identice cu cele ale bisfenolului japonez.

6. Din caracterizarea spectrală a sistemelor studiate [fig.6] se trage concluzia că transmisia poate furniza informaţii în ceea ce priveşte evoluţia cantitativă a conţinutului de impurificatori, fiind în concordanţă şi cu rezultate de CSS.

Produsul purificat urmează a fi testat la beneficiar pentru obţinerea policarbonaţilor, aplicînd un procedeu de transesterificare în topitură în prezenţă de catalizator.

Concluzii

Utilizînd o metodologie originală s-au putut face aprecieri în legătură cu caracterizarea bisfenolului calitate policarbonaţi, fiind puse la punct o serie de metode eficiente şi sigure de control al purităţii acestuia. Studiul analitic efectuat coroborat cu analiza globală a comportării produsului purificat în procesul polimerizării va permite optimizarea parametrilor tehnologici pentru obţinerea unui produs apt sintezei policarbonaţilor.

Bibliografie

1. SFINŢESCU, C., CATANĂ, E. şi MATEESCU, T., Sinteze organice folosind catalizatori pe bază de schimbători de ioni. Fabricarea bisfenolului A, (comunicare la Simpozionul ICECHIM 1982).
2. SFINŢESCU, C., MATEESCU, I., CATANĂ, E., COSĂVEANU, A. şi BĂNCILĂ, M. "Unele aplicaţii industriale ale catalizei pe schimbători de ioni. Sinteza bisfenolului A, (comunicare la Simpozionul Cercetarea în sprijinul modernizării producţiei), Ploieşti 1987
3. REINICKER, R.A şi GATES, B.C., A.I.Ch.E.J., 20, nr.5, 1974, p.933
4. VERHOVSKAIA, Z.N., Izdatelstvo Himia, Moscova, 1971, p.76
5. ZADÎNOV, V.V. şi SMIRNOV, V.A., Lacocrasocinîe materiali i ih primenenie, nr.3, 1988, p.50
6. SFINŢESCU, C., COSĂVEANU, A., BĂNCILĂ, M., CATANĂ, E. şi MATEESCU, I., Brevet RO 83332, 1981.

Intrat în redacţie : 31.VII.1990

Noutăţi editoriale

TECHNOMIC PUBLISHING AG

MISSIONSSTRASSE 44 CH-4055 BASEL
SCHWEIZ/SWITZERLAND TEL. : 061/43 52 26

FAX: 061/43 52 59

Editura "Technomic Publishing AG " - Elveţia anunţă publicarea în anul 1993 a următoarelor volume :

"High Performance Liquid Chromatography in Food Control and Research" (Cromatografie lichidă de performanţă superioară aplicată la cercetare şi control în domeniul alimentar). Se prezintă metodele, echipamentul şi aplicarea acestei tehnici speciale la produsele alimentare, aditivi pentru industria alimentară şi substanţele sau agenţii de contaminare specifici domeniului. Lucrarea este structurată pe capitole scrise de specialişti de renume şi conţine tabele, figuri şi exemple care ilustrează aplicarea metodei (383 p., SFr 143)

Rapid Solidification Technology-an Engineering Guide (Ghid privind tehnologia rapidă de solidificare). Se prezintă una din cele mai importante dezvoltări recente în domeniul metalurgiei şi anume o tehnică de prelucrare prin solidificare rapidă, prin care se măreşte rezistenţa produselor finite, rezistenţa aliajelor la ruperi şi uzură şi se îmbunătăţesc proprietăţile mecanice, fizice şi chimice. Volumul include microfişe, scheme, tabele şi o bogată bibliografie (754 p., SFr 314)

Volumul dedicat în totalitate lucrărilor **Primei Conferinţe Internaţionale asupra Fenomenelor de Transport în Prelucrarea Materialelor (martie 1992 - Hawai)**. Lucrarea prezintă ultimile evoluţii în domeniul formării metalelor cu tratarea suprafeţelor, extrudării, injecţiei şi formării prin turnare a materialelor plastice, formarea răşinilor prin transfer ca şi procedee avansate de prelucrare a ceramicelor şi compozitelor (1595 p., SFr 532)

Biosensors:Theory and Applications (biosenzori : teorie şi aplicaţii). Se prezintă informaţii asupra traductorilor şi biosenzorilor electrochimici pe bază de enzime, traductorilor optici, imunosenzorilor şi biosenzorilor "vii", menţionînd şi domeniile de aplicaţie ale acestora (ex. tehnologii optice, ingineria enzimelor şi proteinelor, industria farmaceutică, alimentară, de producere a instrumentelor medicale, produse pentru apărarea naţională, biotehnologie şi tehnologii legate de protecţia mediului etc.) (232 p., SFr. 187)

Proceedings of the Sixth Japan - U.S. Conference on Composite Materials (Lucrările celei de a 6-a conferinţe Japonia - SUA pentru probleme de materiale compozite). Conferinţa a avut loc în Florida - SUA în perioada 22-24 iunie 1992. Se prezintă peste 70 de lucrări detailate pe teme de interes major, cum ar fi compozite rezistente la temperaturi înalte, ceramice, metalice, elastomerice şi termoplastice. S-au inclus şi lucrări privind testarea compozitelor ca şi standardele şi dezvoltarea bazei de date în domeniu (881 p., SFr.37)

Advances in Polyimide Science and Technology (Dezvoltări în domeniul ştiinţei şi tehnologiei poliimidelor). Volumul cuprinde peste 50 de lucrări prezentate la cea de a 4-a Conferinţă internaţională pe problema poliimidelor, referitoare la materiale noi, precursori, chimia poliimidelor, prelucrare, structură, proprietăţi, relaţie structură - proprietăţi şi aplicaţii. Volumul include referiri bibliografice, tabele, figuri şi un index complet de autori şi subiecte (715 p., SFr 238)

Biotehnologie

Complexare biotehnologică VI

Prezentarea compuşilor cu potenţial complexogen de tip salicilic a inclus, pînă în prezent, şi unele aspecte mai deosebite. Printre acestea un loc deosebit l-a ocupat prezentarea unor dimeri salicilici:depsidele.Este destul de greu de înţeles în prezent, care este sensul metabolic al acestor procese dimerizante. Mult mai uşor este, în schimb, să se precizeze care este structura "normală" a acestor compuşi, implicit şi care ar fi mersul general al sintezei lor. Există însă în cazul acestor dimeri şi unele trăsături particulare, a căror înţelegere ar avea o valoare deosebită de act descifrator pentru planul structural şi concepţia care îl fundamentează la acest nivel. S-ar mai impune precizarea că aceşti compuşi constituie un punct de ramificare metabolică, adică de la ei pornesc două direcţii posibile de reacţie prin care probabil sunt servite (materializate) două căi fiziologice. Care sunt aceste căi s-ar putea spune doar prin studiul intensiv al celor două tipuri de compuşi, în acest fel s-ar face o reconstituire prin reflexie. Aparte de această perspectivă, şi cu speranţa de a nu rămîne doar o perspectivă, să încercăm să nominalizăm cele două direcţii. Prin urmare punctul de "ramificare"- depsidele, sunt, aşa cum s-a văzut în numărul trecut, esteri salicil-salicilici, adică dimeri ai unor derivaţi salicilici, uneori identici (deci dimeri homosalicilici), alteori diferiţi (deci dimeri heterosalicilici). Aşa cum este şi normal cei mai numeroşi sunt dimerii heterosalicilici. Dintre aceştia se pot observa de multe ori compuşi în care cei doi termeni diferă printr-o raţie omoloagă C_2 sau multiplu de C_2. Din punct de vedere informaţional este evident că cea mai ridicată valoare o au tocmai compuşii dimerici heterosalicilici. După cum s-a arătat în numărul trecut există pentru aceşti compuşi un plan de structură general. Care este semnificaţia lui este încă destul de greu de spus. Încă şi mai dificil de interpretat ar fi sensul structural a excepţiilor. Ceea ce este însă limpede în acest moment este faptul că aceste elemente au o semnificaţie certă şi de care va beneficia în mod sigur taxonomia biochimică (aşa cum sugerează de fapt unele coincidenţe observate). Să revenim prin urmare la cele două direcţii. Cu puţină mentalitate anticipativă se poate spune că şi în cazul polimerilor salicilici dezvoltarea aspectelor biochimice urmează o linie de conduită generală. În sensul că la fel ca şi în alte situaţii, să zicem al compuşilor polipeptidici, se observă aceleaşi două direcţii: o avansare pe calea policondensării şi o avansare pe calea dimerizării printr-un proces autoagregativ ciclizant. Asupra primei direcţii ilustrată în figura 1, am orientat preferinţa pentru începutul prezentării din motive care ţin tocmai de ceea ce face diferenţa dintre policondensarea α-aminoacizilor şi cea a derivaţilor salicilici: policondensarea salicilică se opreşte la gradul 3, în timp ce policondensarea peptidică avansează mult. Explicaţia acestei diferenţe îşi are originea în rolul celor două tipuri de "monomeri"(rezervele noastre privesc derivaţii salicilici pe care îi socotim mai curînd strămoşi ai unor monomeri; este vorba de monomerii care stau la baza biosintezei ligninei, decît monomerii consacraţi). Admiţînd rolul structural al celor două tipuri de monomeri este de domeniul evidenţei faptul că derivaţii salicilici consideraţi ca monomeri ai structurii vegetale de rezistenţă, lignina, sunt nişte precursori (în orice caz secundari), în timp ce aminoacizii sunt un fel de produs iniţial de evoluţie. Adică nu numai că şi-au început evoluţia de foarte mult timp, dar şi-au condus-o spre o foarte mare perfecţionare, în timp ce derivaţii salicilici şi-au întrerupt evoluţia în această direcţie la foarte puţin timp după începutul ei (desigur fenomenul fiind în deplin acord cu cadrul său de manifestare-evoluţia însuşi biosistemelor la a căror edificare materială au contribuit). Consideraţi ca monomeri ai unui proces care conduce, prin policondensare, la realizarea unor structuri cu funcţiune de rezistenţă mecanică, de tipul ligninei, derivaţii salicilici atrag atenţia prin două aspecte. A. Folosirea legăturii poliesterice (ambele funcţiuni, - COOH şi -OH, fiind în mod direct plasate pe nucleul benzenic) la edificarea polimerului. Un fapt fără precedent în istoria structurilor biogene de rezistenţă, dar totuşi un fapt inscriptibil în analogia chimică dintre legătura esterică şi cea peptidică pe care însuşi fenomenul specificităţii enzimatice de substrat este obligat să-l ia în consideraţie (enzimele specifice desfacerii legăturii peptidice sunt capabile să scindeze într-o anumită proporţie şi legăturile esterice, printr-un proces secundar, puţin semnificativ de reactivitate încrucişată). Deşi foarte rară, legătura poliesterică nu este cu totul absentă din metabolism. Este însă foarte semnificativ faptul că atunci cînd ea apare (aşa cum este cazul polihidroxibutiratului) ea se plasează categoric în cîmpul metabolismului energetic, compusul avînd funcţiunea de substanţă nutritivă de rezervă (ceva între amidon şi lipide) şi nu de material structural. Ceva mai mult acest element de metabolism este caracteristic taxonilor inferiori adică prokariotelor (bacteriile). Faptul semnifică abandonul timpuriu pe scara evoluţiei metabolice al acestei modalităţi structurale. B.Cel de al doilea aspect priveşte însuşi fenomenul edificării structurii poliesterice şi se referă la gradul maxim de agregare. Nu se cunosc pînă în prezent mai mult decît tridepside. Ne aflăm prin urmare în faţa unei linii evolutive închise destul de curînd de la manifestarea sa. Căci, un asemenea grad unic de policondensare nu poate fi interpretat decît drept o stîngăcie pe calea realizării unei adevărate structuri polimerice macromoleculare. O renunţare după un început timid şi fără perspectivă!

Prin urmare una din liniile de evoluţie a depsidelor, policondensarea în continuare spre grade superioare de poliesterificare se manifestă prin existenţa compuşilor

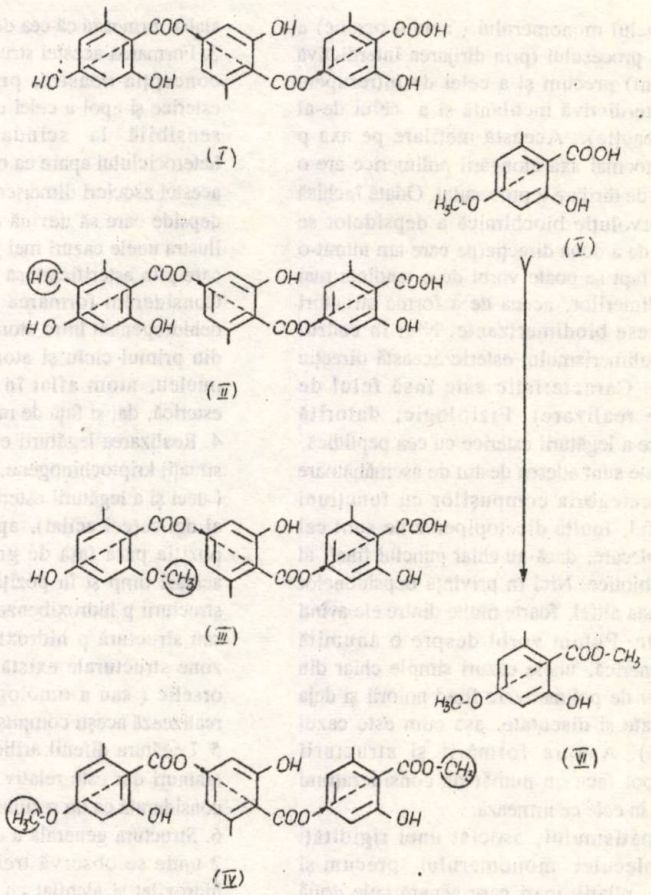


Fig. 1

din figura 1. Aceştia sunt: acidul giroforic (I), sintetizat de lichenii speciilor *Gyrophora* şi *Parmellia*; Acidul hiascinic (II), sintetizat de lichenul *Cetraria hiascens;* acidul umbilicaric (III), sintetizat de multe specii ale genului *Gyrophora* şi tenuiorina (IV), sintetizată de lichenul *Lobaria pulmonaria* (var.*tenuior*).Sunt evidente cîteva trăsături structurale ale căror semnificaţie uneori transpare fără efort.

1)Policondensarea decurge după axul para (ca derivati ai acidului parahidroxibenzoic: PHB) vizualizat în figură prin liniile punctate şi valenţele acilante (reprezentate prin săgeţi). Este deci o policondensare elongativă (poziţiile o sau m ar realiza lungimi de catenă polimeră inferioare în condiţiile folosirii aceloraşi tipuri de molecule). Deci o concepţie relativ simplă.2) Compuşii sunt practic nişte homopolimeri (derivaţi ai acidului orselic), diferenţele (cu o singură excepţie- o hidroxilare-) fiind rezultate ale unui proces de metilare (o manevră informaţională foarte simplă şi în acelaşi timp veche). De fapt, aceste diferenţe, ale compuşilor (II), (III) şi (IV) faţă de compusul (I), au fost marcate în figura 1 prin încadrarea elementelor suplimentare în contururi circulare (întrerupte numai la nivelul valenţei de legătura). Acest homopolimerism foarte vag deformat, traduce un caracter incipient ,arhaic, al procesului policondensării şi oricum exigenţe informaţionale foarte modeste ale biosistemului faţă de aceşti componenţi. Deci un rol structural foarte puţin specializat (care se exprimă cel puţin printr-un izomerism mai amplu dacă nu chiar printr-o individualizare chimică mai pronunţată). 3) Caracterul interdictiv al metilării se adresează în cazul compusului (III) depsidonizării primelor două structuri salicilice (prima unitate devenind prin metilare pe deplin kriptosalicilică) în timp ce în cazul compusului (IV) metilarea este dublu interdictivă, ea eliminînd total posibilitatea elongării polimerului fie la extremitatea-OH terminus, fie la cea - COOH terminus (ambele blocate metilant). Acest ultim blocaj dublu este o renunţare explicită la continuarea policondensării. 4) În toate cele 4 situaţii există posibilitatea depsidonizării dehidrogenante (-OH, Ar-H), dar în nici unul dintre cazuri ea nu se produce. Compusul (III) chiar se asigură printr-o metilare interdictivă contra unui asemenea proces. Acest fapt traduce tendinţa de realizare a unor structuri cu grad maxim de alungire (un fel de randament maxim de alungire şi de randament minim de compactare). Deosebit de interesanţi pentru această linie metabolică sunt compuşii (V), acidul everenic şi (VI), sparasolul, ambii produşi de *Evernia prunastri*. Este o

reflectare, la nivelul monomerului (acidul orselic) a fazei de iniţiere a procesului (prin dirijarea interdictivă spre sensul acilant) precum şi a celei de întrerupere (prin blocarea interdictivă metilantă şi a celui de-al doilea sens de reacţie). Această metilare pe axa p hidroxibenzoică, tocmai axa elongării polimerice are o semnificaţie clară de dirijare a procesului. Odată închisă această linie de evoluţie biochimică a depsidelor se poate trece la cea de a doua direcţie(pe care am numit-o depsidonizare).În fapt se poate vorbi de o tendinţa mai generală a biopolimerilor, aceea de a forma structuri ciclice prin procese biodimerizante. Nici în cadrul metabolismului polimerismului esteric această direcţie nu este absentă. Caracteristic este însă felul de manifestare (de realizare). Fiziologic, datorită asemănării chimice a legăturii esterice cu cea peptidică, substanţele rezultate sunt adesea destul de asemănătoare (plasîndu-se în categoria compuşilor cu funcţiuni antibiotice). Astfel, multe dicetopiperazine sunt cel puţin punctul de plecare, dacă nu chiar punctul final, al sintezei unor antibiotice. Nici în privinţa depsidonelor lucrurile nu par a sta altfel, foarte multe dintre ele avînd o mare toxicitate. Putem vorbi despre o anumită toxicitate ciclodimerică, unele cazuri simple chiar din categoria dimerilor de polimerizare fiind notorii şi deja suficient prezentate şi discutate, aşa cum este cazul ranunculinei (1). Asupra formării şi structurii depsidonelor se pot face un număr de consideraţiuni care vor fi expuse în cele ce urmează.

1. Datorită aromatismului, asociat unei rigidităţi pronunţate a moleculei monomerului, precum şi datorită distanţei relativ mari care separă cele două funcţiuni (-OH şi -COOH), precum şi poziţiei celor 2 funcţiuni, (datorită căreia nucleul benzoic este inclus şi exterior lanţului polimeric), nu este posibilă cuplarea antiparalelă pentru realizarea unui ciclo-dimer (aşa cum se întîmplă în cazul α-aminoacizilor şi în general în cazul aminoacizilor).

2. Starea dimerică este întărită, fortificată, prin realizarea unei structuri heterociclice în care cele două inele benzenice sunt apropiate printr-o legătură esterică (-COO-) şi una diaril eterică (-O-). Prima fiind mai slabă, urmează că cea de a doua o întăreşte.

3. Formarea acestei structuri heterociclice se produce în concepţia noastră, prin realizarea întîi a legăturii esterice şi apoi a celei eterice. Cum prima este cea mai sensibilă la scindare (hidrolitică), formarea heterociclului apare ca o măsură de a preveni desfacerea acestei asocieri dimerice. Ceea ce este însă sigur este că depside care să devină depsidone se cunosc, (şi se vor ilustra unele cazuri mai jos), dar compuşi difenil eterici care prin esterificare să devină depsidone nu se cunosc. Considerăm formarea legăturii eterice ca un proces dehidrogenant între atomul de H al grupei OH salicilice din primul ciclu şi atomul de H al celui de al doilea nucleu, atom aflat în poziţia orto faţă de legătura esterică, dar şi faţă de radicalul alchil.

4. Realizarea legăturii eterice generează apariţia a două situaţii kriptochinogene, căci admiţînd o hidroliză totală (deci şi a legăturii esterice şi a celei eterice), în nucleul al doilea(cel acilat), apare o funcţiune OH plasată în poziţia para faţă de gruparea -OH salicilică, dar în acelaşi timp şi în poziţia orto faţă de gruparea -OH a structurii p hidroxibenzoice. Spunem structură salicilică sau structură p hidroxibenzoică, deoarece asemenea zone structurale există şi definesc structura acidului orselic (sau a omologilor săi alchilici) din care se realizează aceşti compuşi (depsidonele).

5. Legătura difenil arilică este cunoscută în cazul unor taninuri dar este relativ rară. Atunci cînd apare ea este considerată ca un rezultat al dehidrogenării.

6. Structura generală a depsidonelor este cea din figura 2 unde se observă trei cicluri: a-un ciclu benzenic hidroxilat şi alchilat cu ambele grupe salicilice blocate (structură kriptosalicilică); b-un heterociclu format din două laturi aromatice unite prin legături esterice şi eterice ; c-un ciclu benzenic alchilat cu structură salicilică liberă.

În figura 2 sunt prezentate cele mai caracteristice depsidone lichenice, care sunt totodată şi nişte autentice fosile chimice, ele facând legătura dintre metabolismul acizilor graşi (a se vedea catenele alchilice cu raţie omoloagă 2) şi metabolismul fenolic al taninurilor, depsidelor etc. În ordinea prezentării lor, compuşii sunt:

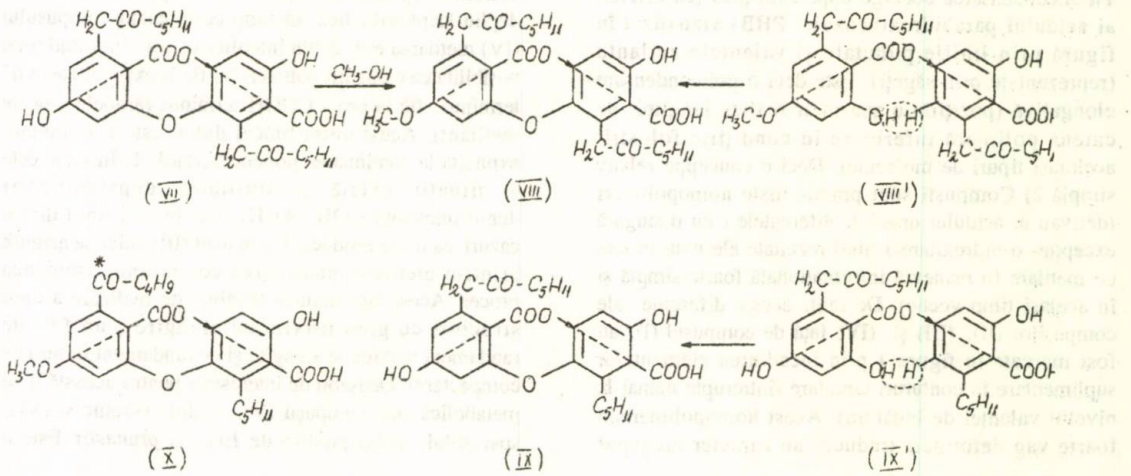


Fig. 2

acidul alectorinic (VII), produs de lichenii *Alectoria japonica* şi *sarmentoza*, *Cetraria pseudocomplicata* şi *Nephromopsis ciliaris*; acidul lecanoralic (VIII), produs de lichenii *Cetraria collata*, *Parmelia nilgherrensis* şi lichenii genului *Lecanora*; acidul fizodic (IX), produs de lichenul *Pseudoevernia ericetorum* şi lichenii genului Parmelia şi acidul lobaric (X), produs de lichenul *Parmelia saxatilis* şi lichenii genurilor Stereocaulon, Usnea şi multe altele. După cum se observă acidul lecanoralic (VIII) provine din acidul alectorinic (VII), printr-un proces de metilare (produs la începutul condensării pentru a orienta procesul).De asemenea, în figura 2 este prezentată formarea acidului lecanoralic din acidul microfilinic (VIII'), ambii prezenţi în lichenul *Cetraria collata*, precum şi formarea acidului fizodic din acidul olivetoric (IX'), ambii prezenţi în lichenul Parmelia olivetorum. În ambele situaţii procesul este o dehidrogenare aşa cum reiese din cercurile punctate care cuprind atomii de H care se îndepărtează permiţînd instalarea legăturii O-C. Acest proces, deşi pare mai deosebit, este totuşi perfect explicabil în temeiul efectului de conjugare ce se manifestă la nivelul legăturii C-O fenolice. Practic orbitalul molecular aromatic se extinde astfel încît atomul de O ajungînd ca o prelungire a legăturii aromatice, atomul de H devine la rîndul lui ca un fel de atom al inelului aromatic, dar mai mobil, şi care deci se poate elimina împreună cu alt atom de H de la nucleul vecin. Este inutil să mai insistăm asupra faptului că dacă produsul de reacţie şi reactantul unui proces se găsesc în unul şi acelaşi biosistem (cum este cazul celor două exemple de mai sus), atunci concluzia cea mai probabilă este că acel proces are loc în acel biosistem. Depăşind însă aceste aspecte biogenetice, rămîne constatarea că în structura acestui grup de depsidone, pe care le-am putea numi clasice, există o zonă kriptosalicilică (la nucleul I) şi o zonă salicilică nudă (la nucleul II), despre al cărui potenţial complexogen se poate discuta.Formarea complecşilor fierului şi semnificaţia fiziologică a procesului constituie un element general căruia însă i se aplică un mic amendament interesant: apariţia catenelor alchilice, uneori cu grupări CO (aşa cum desigur rezultă din sinteza acetogeninică a acestor compuşi). Aceste catene, prin lungimea lor, aduc în discuţie aspecte foarte interesante legate de posibilitatea trecerii compuşilor atât prin medii lipidice cât şi prin medii polare (cum ar fi cel apos). În planul efectelor fiziologice este cunoscut faptul că prezenţa unor catene alifatice la metaboliţii relativ hidrosolubili induce perturbaţii care deplasează rolul respectivilor metaboliţi spre zona efectelor antibiotice. În fine, o situaţie excepţională între aceşti compuşi o are compusul (X), acidul lobaric, în care grupa CO din catena pentilică este chiar lîngă ciclu şi nu după o grupare CH_2, ca la toţi ceilalţi compuşi, de parcă ar fi vorba de acilarea nucleului aromatic de către acidul n pentanoic (idee care ne apare ca destul de puţin probabilă, dar pe care totuşi nu o excludem în totalitate, ea trebuind să fie coroborată în mod obligatoriu cu datele de sistematică vegetală). Se remarcă pentru această grupă acilarea pe axa polimerică p hidroxibenzoică (în figura 2 ea este materializată prin liniile punctate transanulare) şi constituie acest fapt un element structural foarte caracteristic. O altă grupă de depsidone este cea a derivaţilor acidului metil orselic. De fapt monomerul chiar dacă menţine structura salicilică, precum şi pe cea p-hidroxibenzoică, este remarcabil prin aceea că este un derivat p-xilenic. El rezultă probabil tot dintr-o sinteză acetogeninică, însă puţin mai deosebită (prezentată în numărul anterior, aşa cum a fost prezentată şi sinteza monomerilor primei categorii de depsidone). Ceea ce este extrem de frecvent şi, deci, caracteristic acestor compuşi, este oxidarea uneia dintre grupele $-CH_3$ la $-CH_2$-OH sau -CHO, niciodată însă la -COOH (poate că prin această cale ar şi dispare prin decarboxilare). Această serie depsidonică pe care o numim seria xilenică (spre deosebire de prima, pe care o numim toluenică) este prezentată în figura 3.

În figura 3, compuşii sunt, în ordinea prezentării lor, următorii: acidul salazinic (XI), produs de speciile de licheni *Parmelia*, *Usnea*, *Ramalina* şi *Stereocaulon*; acidul norsticnic (XII), produs de lichenii *Parmelia acetabulum*, *Usnea japonica*, *Lobaria pulmonaria* şi mulţi alţii; acidul sticnic (XIII), produs de genurile lichenilor Parmelia, Usnea şi Lobaria; acidul virensic (XIV), produs de lichenul *Alectoria virens*; acidul protocetraric (XV), produs de genurile lichenilor *Cetraria*, *Parmelia* şi *Usnea*; acidul cetraric (XVI), produs de genul *Cetraria* şi de lichenul *Lecidea aglacolera*; acidul fumar-cetraric (XVII), produs de speciile de licheni *Cetraria* şi *Claudonia*; şi acidul psoromic (XVIII), produs de genurile *Cladonia* şi *Lecanora*, precum şi de lichenul *Psoroma crassum* (de la care, evident, îşi are şi numele). Ceea ce este foarte caracteristic pentru această grupă depsidonică este prezenţa permanentă a unei structuri salicilaldehidice în primul nucleu benzenic, respectiv prezenţa unei grupe -CHO în poziţia orto faţă de gruparea -OH a configuraţiei p hidroxibenzoice. Evident, această grupare provine din oxidarea unuia din cei doi metili xilenici. Intr-o singură situaţie gruparea -OH este "victima" unei metilări interdictive. Acest fapt sugerează inutilitatea procesului metilării în această situaţie şi face să fie consistentă ideea că individualitatea pronunţată a structurii salicil-aldehidice exclude posibilitatea tratării separate uşoare a celor 2 funcţiuni (-OH şi -CHO) care o compun. Este chiar posibil ca, în virtutea unui izomerism deja prezentat, această configuraţie chinogenă să atenueze mult caracterul chimic al celor 2 funcţiuni, în sensul că gruparea -OH dobîndeşte un caracter de grupare C=O într-o proporţie apreciabilă. În acest sens reamintim şi potenţialul complexogen asociat stării chinonice izomere a structurii salicil-aldehidice. Se constată pentru primii 3 compuşi (toţi sintetizaţi de genurile *Parmelia* şi *Usnea*), faptul că sunt legaţi prin relaţii biosintetice vizibile. Astfel, compusul (XI) provine din compusul (XII) prin oxidare, iar compusul (XIII) provine din compusul (XII), însă prin acel unic proces

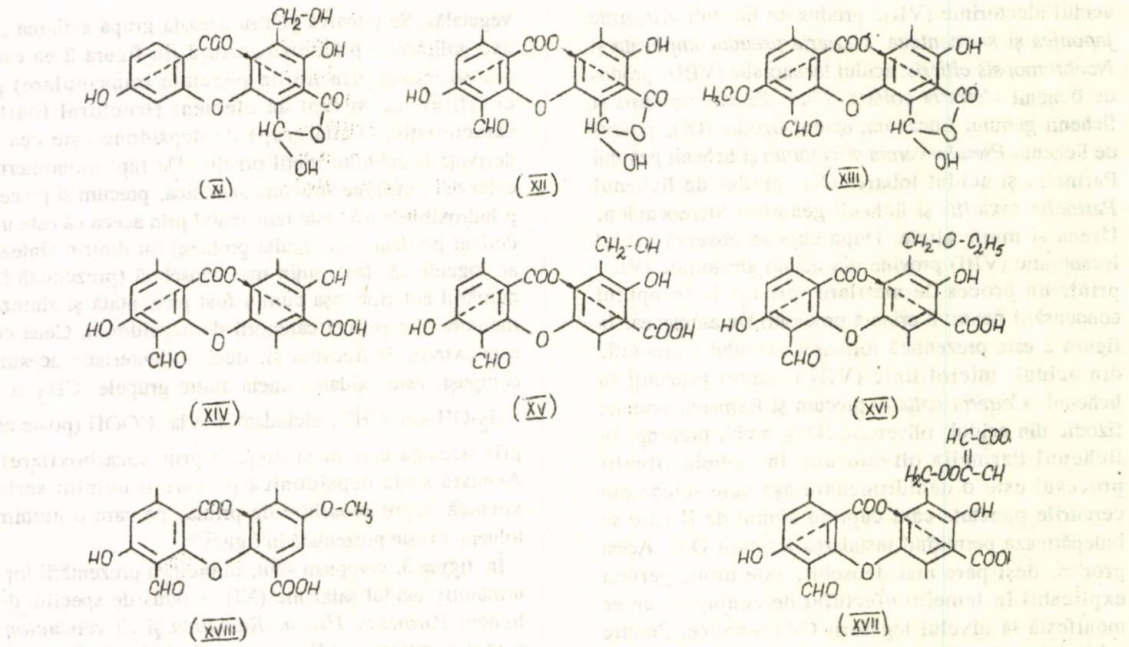


Fig. 3

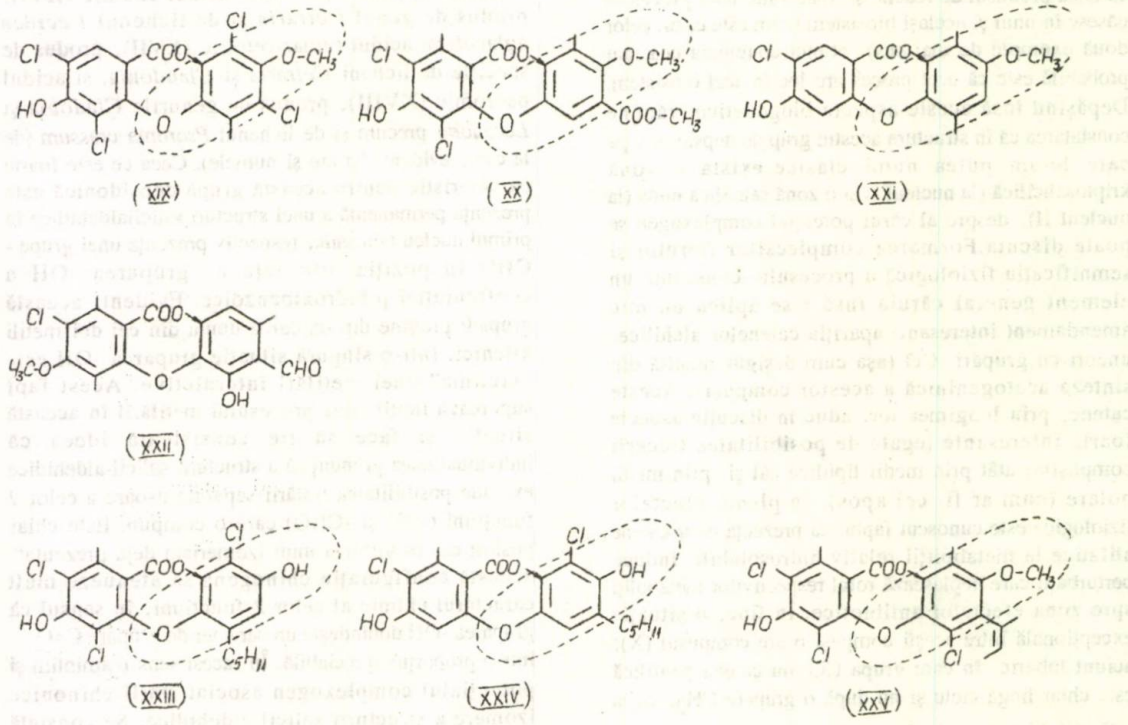


Fig.4

de metilare interdictivă (unic în această grupă). Totodată cei trei compuşi mai prezintă o trăsătură structurală deosebit de caracteristică: prezenţa unei structuri de anhidridă hidroftalică. Această structură realizată prin procesul de adiţie al celor 2 grupe vecine (orto) -CHO şi -COOH, este foarte caracteristică metabolismului fungic şi în special genului *Penicillium*, găsindu-se în rubrotoxină şi mulţi alţi compuşi. O asemenea structură, deosebit de reactivă, ca şi cea salicil-aldehidică, de altfel, are un sens fiziologic net antibiotic şi realizează totodată "amuţirea" structurii salicilice a celui de al doilea nucleu benzenic. Acest nucleu devine astfel, purtătorul unei structuri kriptosalicilice.

Următorii 4 termeni se caracterizează însă, din contră, prin păstrarea atentă a structurii salicilice a celui de al doilea nucleu benzenic. Compusul (XV), poate preveni, prin oxidare, din compusul (XIV), dar acest lucru nu reiese încă destul de clar din date taxonomice. In schimb, compuşii (XV) (XVI) şi (XVII), toţi prezenţi în Cetraria, ilustrează derivativizarea compusului (XV) în acest gen lichenic fie prin eterificare, aşa cum se întîmplă în cazul compusului (XVI) fie prin esterificare, aşa cum se întîmplă în cazul compusului (XVII). În acest ultim caz este foarte interesant că acilantul este acidul fumaric, un acid pe care l-am plasat în zona Lynen (2) a ciclului Krebs al acizilor tricarboxilici. Aici lucrurile se desfăşoară într-o zonă iniţială a evoluţiei metabolismului. In fine compusul (XVIII), plasat în fig.3 într-o poziţie izolată, este cu totul excepţional prin structura celui de la doilea termen benzenic, despre care nu se poate spune că nu ar fi trecut printr-un şir de procese speciale. Metilarea grupei OH, absenţa grupei COOH din orto (probabil decarboxilat), precum şi oxidarea grupei CH_3 pînă la -COOH(căci avem convingerea că gruparea -COOH provine dintr-un proces oxidativ al -CH_3 xilenic) sunt tot atâtea semne de întrebare cărora o cercetare ulterioară este chemată să le răspundă. In fine, un ultim grup de compuşi depsidonici îl reprezintă clordepsidonele fungice şi lichenice, care se găsesc prezentate în figura 4.

Aceşti compuşi prezintă o mare importanţă prin însuşi faptul existenţei lor. Caracterul remarcabil de unitar al structurii lor chimice, ca şi proprietăţile fiziologice comune fac foarte mult pentru susţinerea corelaţiei taxonomice genetice dintre fungi şi licheni. Respectiva sinteză nu poate fi atribuită decât părţii fungice a lichenului şi reprezintă o manifestare deosebit de caracteristică. Este de asemenea foarte important faptul că depsidonele fungice provin de la genul *Aspergillus*, unul dintre cele mai evoluate, nivel evolutiv metabolic la care lichenii au ajuns numai datorită actului simbiotic. În figura 4 compuşii au fost prezentaţi, din motive lesne de înţeles, în ordinea: mai întâi compuşii de provenienţă lichenică şi apoi cei de provenienţă fungică. În ordinea prezentării lor compuşii sunt: diploicina, (XIX), produsă de lichenul *Diploicia canescens*; gangaleoidină, produsă de lichenul *Lecanora gangaleoides*; vicanicină (XXI), produsă de lichenul *Teloschistes flavicans* şi panarină (XXII), produsă de lichenii gemeni *Panaria* (în mod deosebit *languinosa*). Acestora le urmează compuşii fungici: celestina (XXIII), produsă de fungii *Aspergillus ustus* şi nidulans; descloronornidulina (XXIV), produsă de fungii Aspergillus ustus şi nidulans şi nidulina (XXV), produsă de fungul *Aspergillus nidulans*. Asupra structurii cloro-depsidonelor lichenice spre deosebire de cele fungice, se va observa că în nucleele benzenice radicalii alchilici sunt numai -CH_3.

Acesta reprezintă în concepţia noastră dovada faptului că în procesul biosintezei Cl-depsidonelor lichenii au rămas la un stadiu metabolic incipient, sinteza unor compuşi cu catene alifatice mai lungi (cum este cazul fungilor) fiind o dovadă a unor posibilităţi de control şi dirijare a sintezei, mai largi (adică un potenţial informaţional mai mare). Însăşi existenţa a doi compuşi, care conţin elemente structurale din categoria derivaţilor p-xilenici ni se pare a fi tot o dovadă a caracterului metabolic mai rudimentar al sintezei lichenice. Depăşind, însă, acest punct de vedere comparativ se constată pentru compuşii din prima grupă (Cl-depsidone lichenice) următoarele trăsături structurale: a) Existenţa la primii trei(XIX), (XX) şi (XXI), a unei zone kriptochinogene (încadrată în figură într-o elipsă punctată); b) Compuşii sunt formaţi din unităţi salicilice (SAL), orselice (ORS) şi xilenice (XIL), după cum urmează: (XIX) = SAL + ORS; (XX) = ORS + ORS; (XXI) = ORS + XIL; (XXII) = XIL + ORS;c) Cu excepţia primului compus, clorul se găseşte numai în nucleul acilant. Repartiţia pe nuclee este: (XIX) = 2 + 2; (XX) = 2 + O; (XXI) = 2 + O; (XXII) = 1 + O.d). În toate situaţiile nucleul I are o structură kriptosalicilică, iar nucleul II nu are structură salicilică; în compusul (XX) ea este anulată prin interdicţie metilenică dublă, iar în compusul (XXII) ea este prezentă doar ca structură salicilaldehidică. Din punct de vedere al potenţialului complexogen, în nucleul I al compusului (XIX), (XX) şi (XXI) există un oxidril (cel p.hidroxi benzoic), flancat de doi atomi de Cl, ceea ce determină posibilitatea unei chelatizări tipice. In compuşii (XIX), în ciclul II şi (XXII) în ciclul I, metilarea grupei -OH se dovedeşte interdictivă pentru procesul acestei chelatizări. In schimb, compusul (XXII) posedă o grupare salicilaldehidică chinogenă şi implicit complexogenă (în felul arătat mai înainte). In fine, o ultimă remarcă, adresată compusului (XX): aceasta respectă axa polimerică p.hidroxi benzoică (figurată cu linii punctate transanulare) cu toate că o face într-o structură mai aparte (cu gruparea -CH_3 a nucleului acilat în poziţia o faţă de legătură esterică, şi nu în poziţia m, aşa cum este structura normală). Prin urmare, pentru biosistem elementul structural care primează nu este orientarea radicalului, ci respectarea unui anumit tip de ax polimeric al compusului. În privinţa celei de a doua grupare, aceea a Cl-depsidonelor fungice (produse de genul *Aspergillus*), observăm că nu se mai realizează o substituţie aşa masivă cu Cl, maximul fiind trei/moleculă (la compuşii lichenici patru/moleculă), însă nici compus

monohalogenat nu există (cel mai sărac în halogen fiind cel dihalogenat). Ca şi în cazul precedent, nucleul II mai păstrează din structura salicilică numai gruparea -OH. La compusul (XXV), ea este metilată. În toate situaţiile există structura kriptochinogenă (de asemenea încadrată într-un contur eliptic punctat). Primul nucleu benzenic (cel acilant) este orselic, în timp ce al II-lea (cel acilat) poartă radicali alchilici mai lungi: n-C_5H_{11} în cazul (XXIII) şi (XXIV) şi i-C_4H_7 în cazul (XXV). Repartiţia atomilor de clor pe molecule în funcţie de nuclee este: (XXIII) =2+1; (XXIV)=1+1 şi (XXV=2+ 1. Din punct de vedere al potenţialului complexogen un singur atom de Cl este inert: cel din nucleul II al compusului (XXV). Compusul (XXV) mai prezintă şi particularitatea de a avea în nucleul II, nu unul ci doi radicali alchil; un -CH_3 şi un i-butenil. Deşi în linii mari compuşii fungici au structuri care au ceva comun cu cei lichenici, ei prezintă particularităţi care îi încadrează în grupe de sinteză mai pretenţioase şi care presupun un potenţial informaţional superior al agentului biogen (i.e. fungul). În această ordine de idei, apreciem că nu este întîmplător faptul că tocmai genul *Aspergillus* manifestă asemenea capacităţi superioare. Este o chestiune de taxonomie biochimică. În fine, înainte de a încheia prezentarea acestor compuşi salicilici, ar fi de reţinut faptul că, în cazul clordepsidonelor, indiferent dacă ne referim la cele fungice sau la cele lichenice, asistăm la renunţarea în cea de a doua structură salicilică, tocmai la configuraţia salicilică. Acest rezultat se realizează în mai multe feluri: fie prin metilarea dublu-interdictivă, fie prin eliminarea celor două funcţii sau eliminarea uneia (de regulă -COOH) şi blocarea celeilalte printr-o metalizare interdictivă.

Această conduită sintetică deplasează centrul de greutate comceptual spre accentuarea rolului procesului ciclizant. Altfel spus are loc o îndepărtare de sensul originar al procesului: edificarea structurii polimerice. Poate că în lumina unei asemenea tendinţe îşi găseşte sensul deplin efortul de a surprinde tocmai originea şi dezvoltarea potenţialului complexogen al acestor compuşi, pe care evoluţia structurilor de rezistenţă mecanică i-a abandonat de timpuriu. I-a abandonat, însă nu oricum, ci tocmai în domeniul cel mai sensibil, al relaţiilor dintre diferitele unităţi taxonomice. Şi în acest domeniu să nu uităm că poziţia de armă chimică naturală este de fapt un concentrat de cunoştinţe exacte asupra modului optim pentru destructurarea şi eliminarea unui anumit biosistem. Ne aflăm în faţa unui caz de evoluţie conceptuală dintre cel mai evident (ca sens cel puţin). Încheind prezentarea derivaţilor salicilici vom aminti tangenţial problema unei alte grupări analitice cu caracter feri-complexogen: funcţiunea acid hidroxamic (R-CO-NH-OH). În figura 5, se redau câteva elemente ale acestei probleme.

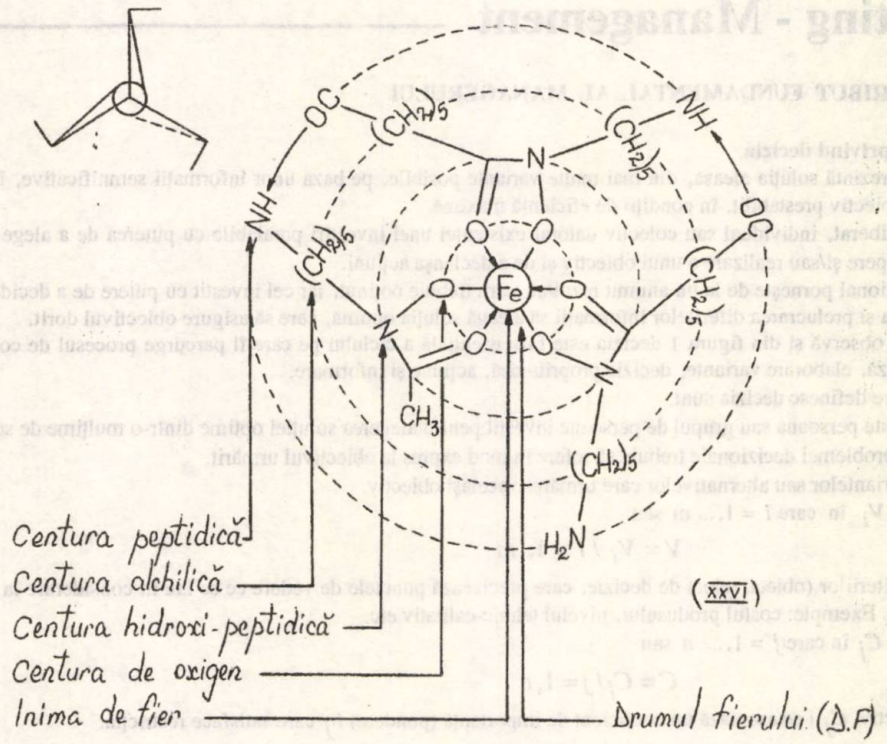
Într-adevăr ar fi o gravă omisiune, dacă, discutînd despre potenţialul complexogen al biosistemelor în raport cu fierul, s-ar trece cu vederea tocmai compusul (XXVI), feroxamina, care deţine o poziţie deosebit de particulară în rîndul complecşilor biologici ai fierului. Acest compus este de origine bacteriană, deci este rezultatul sintezei unui sistem prokariotic. După cum reiese din figura 5, feroxamina are o structură deosebit de regulată şi simetrică.

În centru este atomul de Fe în jurul căruia alternează trei legături covalente şi trei legături coordinative-covalente (figurate prin săgeţi). Aceste legături pornesc de la atomii de O, care formează în jurul atomului de Fe o centură (sau sferă) de oxigen. Aceşti atomi derivă din legăturile peptidice oxidate (la N). Aceste legături formează o centură (sferă) hidroxi-peptidică. De la această centură hidroxi-peptidică se dispun radial, spre exterior catene pentametilenice, -$(CH_2)_5$-, care formează o centură alchilică. Două centuri alchilice vecine se întâlnesc, reunindu-se, într-o legătură peptidică tipică. Aceste legături peptidice formează ultima centură: centura peptidică. Ultimile două centuri (alchilică şi peptidică) au o întrerupere pe care am numit-o "drumul fierului" (reprezentată figurativ printr-o săgeată). În legătură cu această structură se observă: A. Este o structură cu simetrie de rotaţie de tipul triscelului având sensuri diferite de alternanţa unor elemente (covalenţele şi covalenţele-coordinative ale atomilor de oxigen, grupele vecine complexogene $\geq$CO şi $\geq$N-OH) sau unele sensuri de reacţie (sensul acilării în centura peptidică şi în cea hidroxi-peptidică). B. Această structură de triscel este imperfectă prin întreruperile produse de "drumul fierului", fapt care aminteşte de imperfecţiunile zavasticii din porfirine şi cobirine.

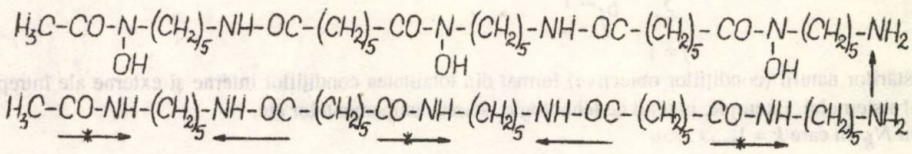
Suntem în faţa unui arhetip al conceptului structural de structură de rotaţie voit alterată (poate spre a-i da un sens al începutului). Reţinem coincidenţa dezvoltării acestor simetrii pe nivele evolutive succesive: triscelul/prokariote, iar zvastica/eukariote, ca şi unitatea conceptuală a imperfecţiunii. C. Deosebit de semnificativă sub aspect conceptual, centura alchilică structura menită să realizeze echidistanţa elementelor periferice (legăturile peptidice) faţă de cele centrale. Constituie şi această situaţie o problemă de arhetip structural, căci se regăseşte în structura intermediarilor ciclului Krebs ureogen, aşa cum am arătat în mod detaliat în altă parte [3].

De asemenea în figura 5 este prezentată structura desferioxaminei (XXVI'), în care am evidenţiat prin săgeţi sensul acilat al legăturilor peptidice, marcând prin astericşi acelea dintre legăturile peptidice care au făcut obiectul unui proces devenind structuri oxamice (N, hidroxi-peptidice).

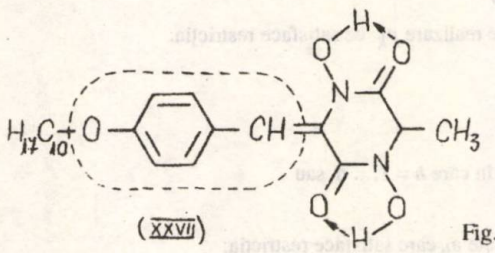
Se observă alternanţa sensului acilat al acestor legături. În fine, în structura triscelului care exprimă modelul de simetrie al structurii ferioxaminei se observă că unul dintre braţe are o parte punctată, ceea ce semnifică absenţa unei catene pentametilice (şi la cobirine lipseşte un ciclu pirolic).Remarcăm pentru compuşii complecşi ai fierului realizarea ciclurilor prin alternanţă de legături covalent-coordinative cu legături covalente ale aceluiaşi element în ferioxamină O-Fe/O-Fe; în porfirine N-F/N—Fe; în feredoxine S-Fe/S— Fe etc. De asemenea o anumită distribuţie preferenţială în raport cu evoluţia sistemului viu, prestaţia



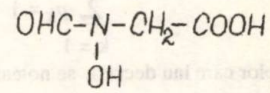
(XXVI)



(XXVI')



(XXVII)



(XXVIII)

Fig.5

informaţională a eukariotelor fiind superioară şi în manifestările biochimice ale biosistemelor. Tot în sensul prezenţei aceleiaşi grupări analitice complexogene este prezentată şi micelianamida (XXVII), produsă de *Penicillium griseofulvum* şi compusul (XXVIII), produs de *Penicillium frequentans*. In privinţa micelianamidei reţinem, în afara celor două zone fericomplexogene, o zonă structurală pe care o numim kripto-p-hidroxibenzaldehidică (marcată în figura 5 printr-un contur eliptic punctat). De asemenea, legat de această structură semnalăm prezenţa radicalului decilenic ($C_{10}H_{17}$-), care în afara implicaţiilor directe de solubilitate mai determină şi o "îngheţare" a structurii p-hidroxibenzaldehidice, eliminând posibilitatea trecerii la o structură p-chinometanică. In privinţa compusului (XXVIII) facem observaţia că dacă acesta ar forma un complex feric, un asemenea complex ar avea caracter global acid, adică ar avea o manta carboxilică.El este similar formil-metioninei .

Bibliografie

1. ZAMFIR.M., Rev.Chim. , (Bucureşti), **40**, nr.4, 1989, p.353
2. ZAMFIR.M., Cicluri biologice VI-Rev.Chim., (Bucureşti), **43**, nr.7, 1992, p.424
3. ZAMFIR.M., Bioinformatică IV -Rev.Chim., (Bucureşti), **41**, nr.2, 1990, p.191

M.ZAMFIR

Marketing - Management

DECIZIA - ATRIBUT FUNDAMENTAL AL MANAGERULUI

1. Generalităţi privind decizia

DECIZIA reprezintă soluţia aleasă, din mai multe variante posibile, pe baza unor informaţii semnificative, în scopul realizării unui obiectiv prestabilit, în condiţii de eficienţă maximă.

Este actul deliberat, individual sau colectiv datorat existenţei unei investiri prealabile cu puterea de a alege varianta optimă de concepere şi/sau realizare a unui obiectiv şi de a declanşa acţiuni.

Procesul decizional porneşte de la un anumit rezultat, care trebuie obţinut, iar cel investit cu putere de a decide trebuie ca prin culegerea şi prelucrarea diferitelor informaţii să aleagă soluţia optimă, care să asigure obiectivul dorit.

După cum se observă şi din figura 1 decizia este faza esenţială a ciclului pe care îl parcurge procesul de conducere: informare, analiză, elaborare variante, decizie propriu-zisă, acţiune şi informare.

Elementele care definesc decizia sunt:

- Decidentul este persoana sau grupul de persoane investit pentru alegerea soluţiei optime dintr-o mulţime de soluţii.
- Formularea problemei decizionale trebuie să refere în mod expres la obiectivul urmărit.
- Mulţimea variantelor sau alternativelor care urmăresc acelaşi obiectiv.

Se notează cu V_i în care $i = 1, \ldots m$ sau

$$V = V_i \,/\, i = 1, m$$

- Mulţimea criteriilor (obiectivelor) de decizie, care precizează punctele de vedere ce se iau în considerare la alegerea variantei optime. Exemple: costul produsului, nivelul tehnic-calitativ etc.

Se notează cu C_j în care $j = 1, \ldots n$ sau

$$C = C_j \,/\, j = 1, n$$

Fiecărui obiectiv C_j i se asociază un coeficient de importanţă (pondere) b_j care satisface restricţia:

$$\sum_{j=1}^{n} b_j = 1$$

- Mulţimea stărilor naturii (condiţiilor obiective) format din totalitatea condiţiilor interne şi externe ale întreprinderii sau mai general sistemului. Exemple: nivelul de tehnologie, starea echipamentelor etc.

Se notează cu N_k în care $k = 1, \ldots s$, sau

$$N = N_k \,/\, k = 1, \ldots s$$

Fiecărei stări a naturii N_k i se asociază o probabilitate de realizare p_k ce satisface restricţia:

$$\sum_{k=1}^{s} p_k = 1$$

- Mulţimea persoanelor care iau decizia, se notează cu D_h în care $h = 1, \ldots d$ sau

$$D = D_h \,/\, h = 1, d$$

Fiecărei persoane D_h i se asociază un coeficient de autoritate a_h care satisface restricţia:

$$\sum_{h=1}^{d} a_h = 1$$

Această restricţie nu este deosebit de esenţială, dar duce la simplificări de calcul.

- Mulţimea consecinţelor (sau rezultatelor) variantelor V_i, estimate de decidentul D_h, în starea naturii N_k, având la bază criteriul C_j. Se notează cu X_{ijkh} sau x_{ijkh}.

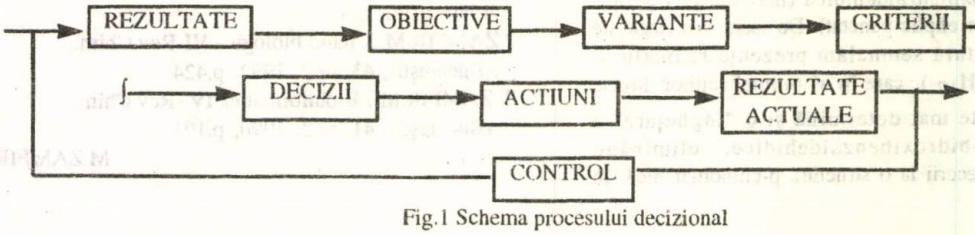


Fig.1 Schema procesului decizional

2. Tipuri de decizii

Clasificarea deciziilor are la bază mai multe criterii după cum urmează:

2.1. *Modul de funcţionare*:

a) Decizii spontane (tradiţionale) care au la bază intuiţia profesională, experienţa şi talentul. Se folosesc în probleme de rutină, pe trepte ierarhice inferioare;

b) Decizii ştiinţifice - presupun un proces amplu de analiză, care le conferă un grad sporit de siguranţă şi apelează la procedee de elaborare din teoria deciziilor.

2.2 *După importanţa deciziilor*:

a) Decizii strategice - se referă la probleme majore de dezvoltare a întreprinderilor, care permit adoptarea unor soluţii inedite sau cu mare complexitate cum ar fi: alegerea variantei de dezvoltare a întreprinderii, alegerea şi proiectarea produselor etc. Aceste decizii sunt atribute colective şi ale structurilor organizatorice superioare;

b) Decizii operative - privesc un domeniu mai restrâns de probleme, în care unele elemente sunt cerute, iar altele intervin cu caracter aleatoriu. Se adoptă la niveluri medii de conducere.

2.3 *După numărul criteriilor considerate:*

a) decizii cu un singur criteriu, $n = 1$;

b) decizii cu mai multe criterii (multidimensionale, multicriteriale), $n > 1$.

2.4 *După condiţiile în care se adoptă şi acţionez:*

a) decizii în condiţii de certitudine, $s = 1$, fiecare decizie are drept rezultat şi consecinţă un singur rezultat ;

b) decizii în condiţii de RISC, $s \geq 2$, p_k cunoscute, aceeaşi strategie are diferite consecinţe, probabilitatea fiecărui rezultat fiind cunoscută sau putând fi estimată ;

c) decizii în condiţii de incertitudine $s = 2$, p_k necunoscute, alternativele pot duce la rezultate ce nu pot fi apreciate deoarece nu se cunosc probabilităţile stărilor de condiţii obiective.

2.5 *După numărul de decizii considerate în succesiune*:

a) decizie unică - adoptată la un moment dat, la momentul t ;

b) succesiuni de decizii - desfăşurarea la momente diferite.

2.6 *După numărul de decidenţi* :

a) procese decizionale cu decidentul individual ;

b) decizii de grup.

3. Noţiuni de teoria utilităţii

Modelarea procesului decizional în vederea alegerii variantei optime utilizează noţiunea de utilitate, notată cu u .

Utilitatea reprezintă măsura comună a consecinţelor diferitelor alternative, pentru diferite criterii, diferite stări ale naturii şi decidenţi.

Acest concept introdus de J.von Neumann şi O.Morgenstern în 1974 prin publicarea lucrării Theory of Games And Economic Behavior în editura Princepton University Press.

3.1 Axiomele teoriei utilităţii

*A*1 - Un decident care compară două variante V_i şi V_j poate manifesta una şi numai una din următoarele trei atitudini :

$$V_i \rightarrow V_j, \qquad V_j \rightarrow V_i, \qquad V_i \leftrightarrow V_j$$

unde —> înseamnă "este preferat" sau "domină" (se poate utiliza şi semnul >), iar $\leftrightarrow$ înseamnă "este indiferent" sau sunt "sensibil egale" (se poate utiliza şi semnul <).

3.2 Estimarea utilităţilor

Pentru estimarea valorii concrete a utilităţilor cea mai răspândită metodă este metoda clasică a lui Neumann şi Morgenstern conform căreia:

- valoarea utilităţii consecinţei cea mai favorabilă (V_1) este 1;
- valoarea utilităţii consecinţei cea mai nefavorabilă (V_0) este 0 ;
- valoarea utilităţilor consecinţelor intermediare se determină prin regula proporţiilor.

Tabelul 1

Criterii decizionale C_j / Variante V_i	Rezultatele (valoarea) consecinţelor					
	C_1	C_2	$C_3 \ldots$	$C_j \ldots$	C_n	
	b_1	b_2	$b_3 \ldots$	$b_j \ldots$	b_n	
V_1	X_{11}	X_{12}	$X_{13} \ldots$	$C_{1j} \ldots$	C_{1n}	
V_2	X_{21}	X_{22}	$X_{23} \ldots$	$C_{2j} \ldots$	C_{2n}	
V_i	X_{i1}	X_{i2}	$X_{i3} \ldots$	$C_{ij} \ldots$	C_{in}	
V_m	X_{m1}	X_{m2}	$X_{m3} \ldots$	$C_{mj} \ldots$	C_{mn}	

Cu ajutorul acestei matrice se construieşte cea de a doua matrice, matricea utilităţilor

4. Modele de decizie individuală

4.1 Modelul deciziei în condiţiile de certitudine.

In acest caz, în care $d = 1$ şi $s = 1$, se determină valoarea consecinţelor estimate sunt x_{ij} putându-se construi o primă matrice decizională, matricea consecinţelor sub forma: (tabelul 1)

Din matricea utilităţilor se determină valoarea utilităţii sinteză a fiecărei variante pentru toate criteriile, conform relaţiei:

$$U_i = \sum_{j=1}^{n} C_j \mu_{ij}$$

Decizia optimă este reprezentată de selectarea variantei pentru care se realizează:

$$U_{opt} = U_{max.} = \max. U_i = \max. \sum_{j=1}^{n} C_j \mu_{ij}$$

Utilităţile variantelor intermediare se determină prin metoda interpolării.

Exemplul nr.1

Pentru dezvoltarea unei întreprinderi au fost elaborate trei variante de investiţii. Luându-se în considerare două criterii de apreciere, valoarea investiţiilor (în milioane lei) şi durata de realizare, (în luni), cărora le corespund coeficienţi de importanţă egali, să se determine varianta optimă.

Tabelul 2

Utilităţi conform criteriilor / Variante V_i	Utilităţi					
	C_1	C_2	C_3	...	$C_j \ldots$	C_n
	b_1	b_2	b_3		b_j	b_n
V_1	μ_{11}	μ_{12}	μ_{13}	...	$\mu_{1j} \ldots$	μ_{1m}
V_2	μ_{21}	μ_{22}	μ_{23}	...	$\mu_{2j} \ldots$	μ_{2n}
V_i	μ_{i1}	μ_{i2}	μ_{i3}	...	$\mu_{ij} \ldots$	μ_{in}
V_m	μ_{m1}	μ_{m2}	μ_{m3}	...	$\mu_{mj} \ldots$	μ_{mn}

Tabelul 3

Variante V_i / Criterii C_j	Consecinţe: Valoare investiţii, 10^6 lei	Consecinţe: Durata realizare, luni
V_1	100	40
V_2	110	30
V_3	104	32

Etapa a I-a: Construirea matricei consecinţelor

Etapa a II-a: Construirea matricei utilităţilor

$$U_{opt} = \max. U_i = \max \sum_{j=1}^{2} b_j \mu_{ij} = \max. \begin{pmatrix} 0,5 \\ 0,5 \\ 0,7 \end{pmatrix} = 0,7$$

Rezultă că varianta optimă este varianta V_3.

4.2. *Modelul deciziei în condiţii de risc*

Atunci când avem mai multe stări de condiţii obiective şi se cunosc probabilităţile de realizare a fiecăreia, procesul de decizie se desfăşoară în condiţii de risc.

In vederea alegerii variantei optime se poate aplica metoda aditivităţii utilităţilor amendate cu coeficienţii de importanţă şi probabilităţile de realizare.

Prin urmare avem:

- V_1, $V_2 ... V_i ... V_m$, variante de acţiune (i =m)
- C_1, $C_2 ... C_j ... C_n$, criterii de decizie, (j =n), cărora le corespund n coeficienţi de importanţă b_j,
- N_1, $N_2 ... N_k ... N_s$, stări ale naturii (k = s), cărora le corespund s probabilităţi de realizare.

Varianta optimă în acest caz se determină cu relaţia:

$$U_{opt} = U_{max} = \max_i \sum_{k=1}^{k=s} p_k \sum_{j=1}^{n} b_j . \mu_{ijk}$$

In tabelul 4 este prezentată schema generală a matricei utilităţilor în condiţii de risc.

4.3. Modelul deciziei în condiţii de incertitudine

Procesul decizional se desfăşoară în condiţii de incertitudine atunci când avem mai multe stări ale naturii, s > 1 (minim s =2), dar nici nu se cunosc probabilităţile de realizare în condiţiile fiecăreia dintre aceste stări.

Alegerea variantei optime este dificilă, existând în prezent patru variante de apreciere a acesteia.

a) Regula prudenţei (regula lui Wald), compară utilităţile sinteză pentru fiecare variantă şi stare a naturii şi le reţine pe cele minime. Varianta optimă este aceea care corespunde valorii maxime dintre utilităţile sinteză minimă:

$$U_{opt} = \max_i \min_k \sum_{j=1}^{n} b_j \mu_{ijk}$$

b) Regula optimistă (regula lui Hurwicz) alege varianta optimă pe baza unui coeficient de optimism, $\alpha \in [0,1]$ cu ajutorul formulei:

$$U_{opt} = \max_i [\alpha \max_k (\sum_{j=1}^{n} b_j U_{ijk}) + (1-\alpha) \min_k \sum_{j=1}^{n} b_j U_{ijk})]$$

Pentru $\alpha = 0$ se obţine criteriul lui Wald ca un caz particular al criteriului Hurwicz. Valoarea 1 - α reprezintă coeficientul de pesimism.

c) Regula echilibrului (criteriul lui Bayes-Laplace) consideră stările naturii echiprobabile în realizare şi deci $p_k = \frac{1}{s}$

In această situație:

$$U_{opt} = \max_i \sum_{k=1}^{s} p_k \sum_{j=1}^{n} b_j U_{ijk} = \max_i \frac{1}{s} \sum_{k=1}^{s} \sum_{j=1}^{n} b_j U_{ijk}$$

d) Regula regretelor (criteriul lui Savage), necesită construirea unei matrice a regretelor. Se utilizează în fiecare celulă mărimea diferență r_{ik} dintre utilitatea sinteză care asigură câștigul maxim, pentru respectiva stare a naturii și utilitatea sinteză corespunzătoare fiecărei celule, corespunzătoare stării naturii respective.

$$r_{ijk} = \max_i \sum_{j=1}^{n} b_j U_{ijk} - \sum_{j=1}^{n} b_j U_{ijk}$$

Varianta optimă este varianta pentru care:

$$U_{opt} = \min_i \sum_{k=1}^{s} r_{ik}$$

Exemplul nr.2

Intr-o întreprindere sunt posibile trei variante de utilizare a capacităților de producție cu repercursiuni directe asupra beneficiilor, în milioane lei, în funcție de diferitele stări ale naturii în care se acționează (conform matricei consecințelor din tabelul 5).

Să se identifice varianta optimă.

Se consideră un singur criteriu de apreciere: beneficiul.

Tabelul 4

Variante V_i	Criterii stări ale naturii, consecințe	Rezultate												
		Stări ale naturii				Probabilități								
		N_1, P_1				N_s, P_s								
		C_1	C_2	...	C_n	U_{i1}	...	C_1	C_2	...	C_j	...	C_n	U_{is}
		b_1	b_2	...	b_n			b_1	b_2		bj	...	b_n	
V_1		U_{111}	U_{121}	...	U_{1n1}	U_{11}	...	U_{11p}	U_{12p}	...	U_{1jp}	...	U_{1np}	U_{1s}
V_2		U_{211}	U_{221}	...	U_{2n1}	U_{21}	...	U_{21p}	U_{22p}	...	U_{2jp}	...	U_{2np}	U_{2s}
V_i		U_{i11}	U_{i21}	...	U_{in1}	U_{i1}	...	U_{i1p}	U_{i2p}	...	U_{ijp}	...	U_{inp}	U_{is}
V_m		U_{m11}	U_{m21}	...	U_{mn1}	U_{m1}	...	U_{m1p}	U_{m2p}	...	U_{mjp}	...	U_{mnp}	U_{ms}

Tabelul 5

Etapa I - Construirea matricei consecințelor

Variante V_i \ Stări ale naturii N_k	Consecințe / Beneficii (10^6 lei)					
	N_1	N_2	N_3	N_4	U_{ik} min	U_{ik} max
V_1	20	1	-5	2	-5	20
V_2	10	7	0	3	0	10
V_3	4	4	4	4	4	4

Etapa a II-a - Construirea matricei utilităţilor

Deoarece avem o masură comună a tuturor consecinţelor, beneficiul, vom utiliza aceasta ca măsură a utilităţii, iar matricea consecinţelor devine matricea utilităţilor.

Etapa a III-a - Analiza variantelor

a) Conform regulii prudenţei

$$U_{opt} = \max_i \min_k U_{ik} = \max_i \begin{pmatrix} -5 \\ 0 \\ 4 \end{pmatrix} = 4$$

$$V_{opt} = V_3$$

b) Conform regulii optimiste: presupunem

$$\alpha = 0,7;\ 1 - \alpha = 0,3$$

$$U_{opt} = \max_i \begin{pmatrix} 0,7 \cdot 20 + 0,3 \cdot (-5) \\ 0,7 \cdot 10 + 0,3 \cdot 0 \\ 0,7 \cdot 4 + 0,3 \cdot 4 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 12,5 \\ 7 \\ 4 \end{pmatrix} = 12,5$$

$$V_{opt} = V_i$$

c) Conform regulii echilibrului: $s = 4$; $p = 1/4 = 0,25$.

$$U_{opt} = \max_i U_{ik} / 0,25 - \max_i \begin{pmatrix} 18 / 0,25 \\ 20 / 0,25 \\ 16 / 0,25 \end{pmatrix} = 20 / 0,25 = 80$$

$$V_{opt} = V_2$$

d)Conform regulii regretelor:

- se construieşte matricea regretelor

$$(r_{ik}) = \begin{pmatrix} 0 & 6 & 9 & 2 \\ 10 & 0 & 4 & 1 \\ 16 & 3 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

$$U_{opt} = \min_i \sum_{k=1}^{s} r_{ik} = \min_i \begin{pmatrix} 17 \\ 15 \\ 19 \end{pmatrix} = 15$$

$$V_{opt} = V_2$$

Deoarece s-a obţinut de două ori ca variantă optimă varianta V_2, se poate decide asupra acestei variante.

Bibliografie

1. BOLDUR, G., Procese informaţionale şi de decizie în economie, Ed. Ştiinţifică, Bucureşti, 1969.
2. POPESCU, A.I., GĂVĂNESCU, P. şi RĂDULESCU, D., Introducere în fundamentarea deciziei, Ed. Ştiinţifică şi Enciclopedică, Bucureşti, 1983.
3. BĂDICA, D., KRAFT, W., SCARLAT, C., DUMITRESCU, M. şi BODO, F., Organizarea şi conducerea întreprinderilor chimice, Centrul de multiplicat cursuri al I.P.B., Bucureşti, 1989.

D. BĂDICA

Cererea de anilină în ţările dezvoltate

Producţia de anilină se bazează pe procedeul de nitrare a benzenului la nitrobenzen şi urmată de hidrogenare. Multe procedee de nitrare sînt în prezent eficiente din punct de vedere al consumului de energie. Randamentele sînt deja înalte şi nu sînt prevăzute decît perfecţionări minore. O activitate mai intensă se va remarca în domeniul protecţiei mediului înconjurător.

Domeniul de utilizare cel mai important în Statele Unite, cu o proporţie de 73,5% din cererea totală, este obţinerea metilendifenildiizocianatului (MDI), fie ca MDI pur, fie în amestec de polimeri (PMDI). Restul de 26,5% reprezintă următoarele domenii: aditivi pentru cauciuc, produse agrochimice, pigmenţi/coloranţi şi unele tipuri de fibre.

În 1991 cererea de anilină a crescut în S.U.A. la aproximativ 430,35 mii t. Se estimează ca în perioada 1991-1996 ritmul de creştere al cererii să fie de aproximativ 5,1%.

În Europa de vest cererea de anilină pentru MDI/PMDI a crescut la 453 mii t în 1991, în domeniul cauciucului 97 mii t şi pentru coloranţi 40 mii t.

În Japonia MDI/PMDI de asemenea reprezintă principalul domeniu de utilizare al anilinei. Cererea totală internă în 1991 a fost de 141 mii t.

În timp ce cererea în Statele Unite se prevede să crească în perioada 1990 - 2000 cu ~ 5% pe an, cea din Europa de vest şi Japonia se prevede să se mărească în medie cu ~ 3,5%.

Hydrocarbon Processing, **72**, nr.2, 1993, p.33

L.P.

Perspectivele cererii de etilenă pe plan mondial

În anul 1991 producţia mondială de etilenă a fost de 58,9 mil.t, din care 36% în America de Nord şi 27% în Europa de vest. În perioada 1991-1996 cererea pe plan mondial se apreciază să crească cu 4,5% pe an, cea mai mare creştere prevăzîndu-se în ţările Asiei (exclusiv Japonia). Piaţa principală pentru etilenă este în domeniul producţiei polimerilor, în principal polietilene. În perioada 1991-1996, polietilenele vor continua să însumeze peste jumătate din cererea totală de etilenă. Cererea de etilenă pentru această piaţă şi de asemenea pentru etilenglicol (în principal pentru tereftalaţi pentru răşini poliesterice), va creşte cu un ritm mediu anual de 5%. Consumul de etilenă pentru etilbenzen (pentru polimeri stirenici) şi pentru diclor-etilenă (pentru PVC) va creşte cu un ritm mediu anual de 5% şi respectiv 4%. Altă utilizare cu o creştere puternică, deşi pornind de la cantităţi mici, includ alfaolefinele lineare, elastomerii etilen-propilenici şi acetatul de vinil.

În contrast, unii derivaţi importanţi ai etilenei, ca de exemplu alcoolul etilic şi acetaldehida, vor continua să-şi reducă producţia.

Deşi producţia de etilenă este şi va rămîne concentrată, în principal, în S.U.A., Europa de vest şi Japonia, importanţi producători de etilenă au apărut în diverse părţi ale lumii. Deci industria etilenei a devenit, în general, competitivă. Unele ţări, ca de exemplu Canada şi Arabia Saudită au construit instalaţii de etilenă şi derivaţi ai acesteia, orientate spre export pentru valoarea adăugată la rezervele importante de hidrocarburi pe care le deţin. Alte ţări, în special din Asia, au construit instalaţii petrochimice pentru a nu mai fi dependente de import, avînd în vedere creşterea importantă a necesarului intern pentru aceste produse.

Primii cinci producători de etilenă pe plan mondial sînt: Royal Dutch/Shell Group (Olanda), Dow Chemical (S.U.A.), Exxon(S.U.A.), NOVA(Canada) şi Union Carbide (S.U.A.).

Hydrocarbon Processing, **72**, nr.2, 1993, p.34

L.P.

Situaţia industriei chimice din Statele Unite

Industria chimică din Statele Unite s-a caracterizat prin cheltuieli importante de investiţii şi creştere a exportului în ultimii doi ani. Astfel exporturile în valoare de ~ 45 mrd.$ în 1992 au fost în creştere cu 2 mrd.$ faţă de 1991. Faţă de 1986 acestea s-au dublat. Segmentele principale în domeniul exportului au fost produsele agrochimice şi aerospaţiale. În aceeaşi perioadă investiţiile au crescut de la 23 mrd.$, la 37 mrd.$, respectiv o creştere de 58%. Industria chimică a investit 23 mrd.$ în 1992 în noi instalaţii şi echipamente şi 14 mrd.$ în domeniul cercetării şi dezvoltării. Numărul salariaţilor în acestă industrie a rămas staţionar şi anume aproximativ 570 mii lucrători în producţie în 1992, aproximativ la fel ca în 1987. Numărul total de salariaţi în industrie este de 1,1 milioane. În industria chimică salariile sînt printre cele mai mari din ţară, cu 30% mai mult decît pentru restul forţei de muncă manufacturiere, 70% mai mult decît media în sectorul particular.

Livrările din industria chimică în 1992 au crescut cu 4,2% la 301 mrd.$. Un studiu al principalelor companii apreciază că vînzările în industrie vor creşte cu încă 8% în 1993.

Gradul de utilizare al capacităţilor a fost de peste 80% în 1992. Ca rezultat profitul poate să crească în 1993 la 24 mrd.$. Se apreciază că în acest an gradul de utilizare al capacităţilor va fi de 83% iar productivitatea va creşte cu aproximativ 6%.

În anul 1993 au fost propuse credite pentru încurajarea unor noi investiţii pentru cercetare/dezvoltare şi pentru noi instalaţii şi echipamente.

Hydrocarbon Processing, **27**, nr.1, 1993, p.27

L.P.

Situaţia industriei petrochimice în ţările din America Latină

Schimbarea structurală majoră în ţările Americii Latine constă în privatizarea companiilor mari.

Etanul şi nafta sînt cele două materii prime principale pentru producerea etilenei în aceste ţări. Producţia de etilenă în anul 1991 a fost de 3,22 mil.t.

Domeniile principale de utilizare a etilenei au fost următoarele: PEDJ/PEDJL cu un consum de etilenă în proporţie de 40,4% din total, urmată de PEDÎ cu 22,9%, dicloretilenă şi oxid de etilenă cu 12% şi etilbenzen cu 5%. America Latină a fost în 1991 un exportator net de etilenă.

Astfel Mexic a exportat aproape întreaga cantitate produsă de 151 mii t.

În ceea ce priveşte propilena, rafinăriile reprezintă principala sursă.

În contrast cu situaţia în domeniul etilenei, această regiune a fost un net importator în anul 1991. Principalii importatori au fost Mexic şi Columbia. Deşi Venezuela a înregistrat un mic deficit de propilenă în 1991 şi 1992, se apreciază că această situaţie se va schimba în 1993, deoarece compania Pequiven va pune în funcţiune o nouă instalaţie de olefine la El Tablazo.

Producţia de propilenă în America Latină, în anul 1991 a fost de 1,5 mil.t. Polipropilena este principalul consumator de propilenă cu o proporţie de 38% din total, urmată de oligomeri (trimer şi tetramer) cu 21,5%, acrilonitril cu 16,6%, oxid de propilenă cu 7,3% şi oxoalcooli şi cumen cu 5% fiecare.

Pe baza unei estimări se consideră că principalul domeniu de utilizare a benzenului a fost în anul 1991 etilbenzenul/stirenul. Ciclohexanul este al doilea mare consumator, urmat de cumen şi alchilbenzen. În America Latină se constată un surplus de benzen.

Regiunea rămîne un net importator de butadienă cu Mexic ca cel mai important importator. Structura utilizării finale a butadienei este dominată de cauciucul butadienstirenic. Acesta a consumat în anul 1991 - 64% din cererea totală. În America Centrală principalele ţări importatoare sînt Guatemala şi Costa Rica. Fiecare însumează aproximativ 62% din importurile totale de materiale termoplastice

În zona Mării Caraibilor activitatea de import şi export în domeniul materialelor termoplaste este mai importantă în Republica Dominicană, Jamaica, Puerto Rico şi Trinidad. În anul 1991 importurile totale ale acestor ţări au fost de 102 mii t. Cererea cea mai mare, în ordinea importanţei, a fost următoarea : PEDJ, PVC, PEDÎ, polistiren, polipropilenă şi PEDJL.

Hydrocarbon Processing, **27**, nr.1, 1993, p.29

L.P.

Perspectivele izobutilenei în Statele Unite

În Statele Unite izobutilena va înregistra ritmul de creştere cel mai mare printre hidrocarburile C_4 şi anume de 21% pe an. Pe baza acestei creşteri se prevede ca izobutilena să reprezinte 75% din producţia totală de hidrocarburi C_4, care va creşte cu peste 16%/an la 14 mil.t pînă în 1996.

Producţia de MTBE va creşte cu 29%/an pînă în 1996 conducînd la necesitatea creşterii producţiei de izobutilenă. Producţia celorlalte hidrocarburi C_4 (butadienă, butenă-1 şi amestec C_4), va creşte puţin.

Disponibilul de izobutilenă de la instalaţia de fracţionare a gazelor naturale lichefiate (GNL) se va ridica la 5,44 mil.t pînă în 1996, cu un ritm de creştere anuală de 30%. Normal butanul, separat din instalaţia de fracţionare, prin izomerizare se transformă în izobutan şi acesta prin dehidrogenare se transformă în izobutilenă. Acest procedeu este utilizat de asemenea de rafinăriile mari care deţin cantităţi importante de n-butan.

În 1991 acestea au produs 589 mil.t utilizînd procedeul menţionat. Noile tehnologii de izomerizare a n-butilenelor din rafinării la izobutilene vor permite rafinăriilor mai mici să-şi mărească producţia pentru a alimenta instalaţiile proprii de MTBE. Se prevede ca pînă în anul 1996 izomerizarea butilenei să însumeze aproximativ 22% (770 mil.t) din producţia de izobutilenă din rafinării de 3,44 mil.t. Alte surse de izobutilene includ : instalaţia de cracare a etilenei şi instalaţia de dehidratare a alcoolului butilic terţiar.

Producţia de butadienă va creşte cu 2,4% pe an la 1,50 mil.t pînă în anul 1996. În timp ce furnizarea din instalaţia de cracare a etilenei va creşte la 90% din necesar, importurile vor însuma 181,2 mii t din necesar.

Butena-1, utilizată la producerea PEDJL şi a PEDÎ a pierdut din participarea pe piaţă în favoarea comonomerilor (hexenei şi octenei). Cererea de comonomeri va creşte cu 2% pe an pînă în 1996.

Evoluţia producţiei de hidrocarburi C_4 în Statele Unite a fost următoarea :

Tabelul 1

PRODUCŢIA DE HIDROCARBURI C_4 (MII T)

Produsul	1980	1991	1996
MTB (mil.gal)	305	1460	5200
Izobutilenă	981	3074	10344
Butadienă	1060	1319	1486
Butenă-1	192	305	349
Amestec fracţie C_4	1823	1925	1975
Total	4056	6623	14154

Hydrocarbon Processing, 27, nr.1, 1993, p.33

L.P.

Situaţia etilenglicolului pe plan mondial

Progresele înregistrate în tehnologia de obţinere a etilenglicolului în ultimii ani se bazează în principal pe formulările de catalizatori, care produc o selectivitate peste 80%. În ciuda cercetărilor considerabile asupra unor căi alternative, cele mai multe pe bază de gaze de sinteză, nici unul din aceste procedee alternative nu este utilizat în mod curent la scară industrială. În timp

ce cea mai mare parte a oxidului de etilenă este convertită în etilenglicol, în principal pentru poliesteri şi agenţi de răcire, cantităţi importante sînt utilizate în etoxilaţi , glicoli eteri şi etanolamine. Etilenglicolul şi etoxilatul reprezintă 61% şi respectiv 13% din oxidul de etilenă consumat în Statele Unite în 1992; 41% şi respectiv 24% în Japonia.
Cererea de etilenglicol este prevăzută să crească cu un ritm mediu anual de 2,3% în Statele Unite în perioada 1989-1995. Ritmul de creştere corespunzător pentru Europa de vest şi Japonia este 3,8% şi respectiv 5,5%. O creştere puternică este anticipată în alte ţări din estul Asiei. Creşterea cererii este în funcţie de creşterea producţiei de polietilentereftalat.
Hydrocarbon Processing, **72**, nr.2, 1993, p.33

L.P.

Perspectivele elastomerilor pe plan mondial

Producţia mondială de elastomeri speciali se prevede să crească cu 3,3% ajungînd la 2 mil.t/an în 1996. Această creştere mică se va datora unor factori printre care mai importanţi sînt : înlocuirea elastomerilor speciali cu volum mare cu materiale competitive şi continua micşorare a dimensiunii automobilelor (astfel reducîndu-se necesarul de cauciuc per vehicul). Elastomerii cu volum mic, pe de altă parte, beneficiază de creşterea utilizării în industria automobilelor.
America Latină şi ţările din zona Oceanului Pacific au mărit semnificativ capacităţile instalaţiilor de cauciuc în ultimii zece ani, însă aproape toate aceste instalaţii produc cauciuc butadienstirenic sau cauciuc butil.
Elastomerii speciali sînt produşi aproape în totalitate în America de Nord, Europa de vest şi Japonia.
Producţia de elastomeri speciali cu volum mare(de ex., etilenpropilenic, butil, policloroprenic şi nitril) va creşte pe plan mondial cu un ritm de 3,1% pe an, ajungînd la 1,8 mil.t/an în 1996. Însă o serie de înlocuiri cu polimeri mai avansaţi, ca de exemplu cu elastomeri fluoruraţi, va afecta creşterea producţiei menţionate, în special cea de cauciuc policloroprenic. O creştere importantă se prevede pentru EPM/EPDM. În ciuda acestor înlocuiri, în unele domenii de utilizare se prevede o mărire a consumului elastomerilor termoplastici şi în sistemele de acoperire. Producţia mondială de elastomeri speciali cu volum mic (de ex.: elastomeri siliconici, cauciuc acrilic, elastomerii fluoruraţi, elastomerii pe bază de epichlorhidrină, polimerii cu sulf şi cauciucul pe bază de polinonbornenă) se prevede să crească cu 5,5% an, la 170 mii t/an în 1996. O creştere mare vor înregistra : cauciucul acrilic şi elastomerii fluoruraţi, deşi elastomerii siliconici vor rămîne cu producţia cea mai mare din această grupă de elastomeri. Cea mai mare parte a acestei creşteri se datorează continuei cereri mari în industria de automobile unde elastomerii speciali cu volum mic sînt utilizaţi pentru garnituri, dispozitive de etanşare, tuburi şi curele.
Hydrocarbon Processing, **72**, nr.2, 1993, p.35

L.P.

Perspectivele cererii de stiren pe plan mondial

Cererea de stiren pe plan mondial se prevede să se dubleze în special datorită cererii din ţările Asiei de est şi Oceania, ajungînd la ~19,3 mil.t pînă în anul 2000, cu un ritm de creştere mediu de 3,7% pe an. Producţia şi consumul de stiren în ţările din zona Oceanului Pacific, în perioada 1990-2000 se prevede să aibă o participare mare pe piaţa mondială în timp ce cererea şi producţia vor scădea în Statele Unite şi Europa de vest. Cererea şi capacitatea de producţie în celelalte zone pe plan mondial vor creşte; participarea totală a acestora pe piaţa mondială va rămîne însă mică.
Astfel participarea S.U.A. va scădea de la 25,7% în 1991 la 23,7% în 2000, a Europei de vest de la 26,6% la 23,4, a Japoniei de la 15,6% la 13,7%, în timp ce participarea Asiei de est şi Oceaniei va creşte de la 16,4% în 1991 la 23,2% în anul 2000, iar în Europa centrală şi de est creşte puţin de la 8,6% la 8,7%.
Ţările din zona Oceanului Pacific vor consuma în anul 2000 aproximativ 7,12 mil.t stiren şi vor reprezenta aproximativ 37% din producţia mondială prevăzută, aceasta crescînd de la 4,38 mil.t (32%) în 1991.
Consumul în ţările Asiei de est şi Oceaniei va creşte de la 2,25 mil.t în 1991 la 4,48 mil.t în anul 2000. În Japonia cererea se prevede să fie de 2,64 mil.t, o creştere de 500 mii t faţă de 1991, însă pe piaţa mondială, pierderea va fi de 1,9%.
Printre factorii cei mai importanţi, care afectează piaţa stirenului în perioada 1990-2000 sînt următorii :
• producţia de polistiren şi de răşini acrilonitril-butadien-stirenice(ABS) va continua să se deplaseze spre Asia, unde materia primă, monomerul, este disponibil la un cost competitiv, iar polimerul este utilizat din ce în ce mai mult în industriile electronică şi telecomunicaţii ;
• competiţia dintre polistiren şi polipropilenă. ABS, răşini stirenice şi tehnopolimeri se va accentua;
• problemele de protecţie a mediului înconjurător şi concurenţa dintre materiale vor mări încrederea în refolosirea ambalajelor uzate ceea ce va duce la o creştere a cererii de polistiren şi ABS de numai 1% pe an , respectiv ~1 mil.t stiren pînă în anul 2000.

Nu se prevede o reîntoarcere la condiţiile pieţei din anii '80, cînd capacitatea în exces menţinea o marjă a profitului coborîtă, descurajînd capacităţile adiţionale pînă cînd preţurile au stagnat în 1988 făcînd posibilă o altă serie de noi construcţii şi preţuri mai mici.
Problemele de protecţie a mediului înconjurător vor fi în atenţie pe plan mondial mult mai mult faţă de cum se aştepta. Această situaţie va fi semnificativă în special în Asia unde, pînă acum, protecţia mediului înconjurător a fost luată în considerare mult mai puţin decît în S.U.A. şi Europa de vest.
China are planuri ambiţioase de construire a noi instalaţii de stiren, însă nu s-a menţionat cît de curînd va fi realizat acest plan.
Chem Systems prevede că în anul 2000 capacitatea de producţie în China va creşte ajungînd la aproximativ

22,5 mil.t, faţă de 16 mil.t în 1991 şi - 19,3 mil.t în 1995.

În perioada 1993-1995 din capacitatea de producţie nouă de 2,5 mil.t/an, aproximativ 1,45 mil.t/an se va afla în ţările de pe coasta Pacificului incluzînd peste 600 mii t/an în Japonia şi 800 mii t/an în alte ţări din Asia.

Instalaţiile de stiren care vor intra în funcţiune în Orientul Mijlociu în perioada 1995-2000 vor avea o capacitate totală de 300 mii t.

Oil & Gas Journal, 30, 1992, p.38

L.P.

Schimbări semnificative afectează piaţa fluourinei

Industria fluourinei a întîmpinat dificultăţi de la începutul anilor '90. Continua scădere a consumului de fluorină atît în oţelării cît şi în topitoriile de aluminiu primar a fost urmată de micşorarea cererii de fluorină calitate pentru acid fluorhidric în industria chimică datorată legislaţiilor privind protecţia mediului înconjurător, care au impus oprirea producerii fluoroclorcarbonului (CFC). Cererea scăzută şi furnizarea acestui mineral la cost scăzut din China pe pieţele vestice au condus la preţuri şi profituri mici pentru producătorii de fluorină.

Principalii factori care vor afecta consumul de fluorină sînt următorii: participarea slabă a fluoroclorcarbonilor pe piaţă, începînd cu substituenţi conţinînd fluor care produc deteriorarea zero sau minimă (HCFC şi HFC) pînă la substituenţi care nu conţin fluor şi reducerea consumului de CFC. Ritmul substituirii depinde de asemenea de diverşi factori : legislaţia protecţiei mediului înconjurător, dezvoltarea unor alternative viabile, testarea favorabilă în ceea ce priveşte toxicitatea, proiectarea unor instalaţii adecvate, succesul unor noi procedee şi costul materialelor concurente. Se prevede ca cererea de fluorină pentru fluorocarboni să prezinte un ritm mediu de creştere scăzut, înregistrînd o creştere de 1%-2% pe an pînă în anul 2000, cu cea mai mare creştere între anii 1995 şi 2000. Industria oţelului rămîne principala piaţă pentru fluorină pe plan mondial datorită consumului mare în ţările care nu fac parte din grupul ţărilor cu economie de piaţă, cu tehnologii în oţelării, mai puţin avansate. În anul 1990, C.I.S., China şi ţările din Europa centrală şi de est au însumat aproximativ 70% din cererea totală de fluorină calitate metalurgică.

Tot în aceste ţări cererea de fluorină va creşte în industria aluminiului. Consumul pe această piaţă este estimat la 1,8 mil.t, din care ţările care nu fac parte din grupul ţărilor cu economie de piaţă însumează 38% din total. Sînt în studiu rezultatele utilizării fluourinei în 50 topitorii de aluminiu pe plan mondial.

În ceea ce priveşte producţia de fluorină, China deţine 37% din producţia mondială.

Între 1989 şi 1991 producţia mondială de fluorină va scădea de la 5,16 mil.t la 4,29 mil.t. În aceeaşi perioadă, producţia Chinei a scăzut cu 3% pe an în timp ce în ţările cu economie de piaţă, producţia a scăzut cu 22% pe an.

Creşterea exportului de fluorină a condus la micşorarea preţului cu 20% din 1990. Ceilalţi furnizori tradiţionali principali au suferit în urma acestei concurenţe. Între 1989 şi 1991 producţia în Mexic a scăzut cu aproximativ 50% pe an , iar producţia în Africa de Sud a scăzut de la 0,36 mil.t la 0,27 mil.t.

La începutul anilor '90 scăderea preţului şi a profitabilităţii a condus la reducerea capacităţilor de producţie cu aproximativ 0,50 mil.t/an. Pe termen lung Mongolia poate întîmpina o problemă similară în industria fluourinei. Rezervele Mongoliei evaluate la 50 mil.t conţinînd CF_2 reprezintă aproximativ dublul rezervelor Chinei. Dacă vor fi suficiente investiţii pentru prelucrare la calitate acid paralel cu dezvoltarea infrastructurii Mongolia va putea avea o importantă influenţă asupra pieţei din industria fluourinei în anii '90.

Roskill - News Release, 18 mar.1993

L.P.

Informaţii tehnico - ştiinţifice

Procedee de obţinere a acetatului de vinil pe bază de etilenă

Un nou procedeu pentru producerea acetatului de vinil monomer (AVM) constă din reacţia în fază de vapori a etilenei, acidului acetic şi oxigenului. Utilizarea acestui procedeu poate chiar depăşi pe cea a procedeului convenţional pe bază de acetilenă.
Procedeul de obţinere a AVM pe bază de acetilenă se utilizează de la începutul anilor '60. Renunţarea treptată la acest procedeu se datoreşte costurilor mari ale materiilor prime şi ale conversiei.
Perfecţionările procedeului din anii recenţi au contribuit la reducerea necesarului de etilenă cu aproximativ 4%.

Hydrocarbon Processing, **27**, nr.2, 1993, p.35

L.P.

Un nou catalizator pentru producerea alchilatului

O nouă instalaţie pilot va fi construită în colaborare de societăţile Neste, Conoco şi Catalytica la Porvoo, Finlanda la Technology Center al firmei Neste. Instalaţia va testa un nou catalizator solid dezvoltat de firma Catalytica pentru producerea alchilatului. Noul procedeu deschide posibilitatea eliminării catalizatorului acid, lichid din instalaţiile de alchilare care utilizează acid fluorhidric sau acid sulfuric. Dacă rezultatele vor fi bune, rafinăriile vor putea produce benzină reformulată de calitate mult mai bună corespunzătoare cererii actuale legată de normele emisiilor poluante.
Proiectul va costa aproximativ 30 mil. $. Firma Neste va fi responsabilă pentru jumătate din sumă, pentru proiect şi implementarea instalaţiei pilot. Testarea a fost programată să înceapă în noiembrie 1992 iar primul produs, la începutul anului 1993. Instalaţia pilot va produce aproximativ o tonă pe zi.
Cînd rezultatele vor arăta că sistemul este suficient de economic şi corespunzător din punct de vedere tehnic, va începe producerea la scară industrială.

Hydrocarbon Processing, **27**, nr.2, 1993, p.40

L.P.

O nouă tehnologie pentru mărirea producţiei de combustibil în rafinării

Firma Kerr-McGee Corp. este deţinătoarea licenţei pentru un nou procedeu de extracţie a fracţiunilor uleioase reziduale la instalaţiile firmei Chevron Research and Technology Co. Procedeul va fi utilizat prin transformarea instalaţiei existente de dezasfaltare pe bază de solvent de la rafinăria din California, într-o instalaţie care utilizează procedeul de extracţie supercritică a fracţiilor de uleiuri reziduale.

Instalaţia va produce 50 mii bpsd şi va fi terminată în al doilea trimestru al anului 1994. Aceasta va mări producţia de combustibil a rafinăriei.

Hydrocarbon Processing, **27**, nr.1, 1993, p.39

L.P.

Noi tehnologii de obţinere a anhidridei maleice

Pentru producerea anhidridei maleice, tehnologia convenţională de oxidare în strat fix a început să fie înlocuită cu sisteme mult mai economice în strat fluidizat. Recent au intrat în funcţiune instalaţii care utilizează noi catalizatori şi au fost dezvoltate reactoare cu strat fluidizat, aparţinînd societăţii mixte formată din Lummus Crest şi Alusuisse precum şi firmei BP Chemicals. In acelaşi timp, companii, ca de exemplu Monsanto şi Scientific Design continuă să dezvolte catalizatori noi, mai eficienţi pentru reactoarele cu strat fix. Du Pont dezvoltă noi tehnologii de obţinere a anhidridei maleice din butan utilizînd un reactor cu strat transportor.
La începutul anilor '80, datorită presiunilor legate de protecţia mediului înconjurător, toate instalaţiile pe bază de benzen din SUA au fost oprite sau transformate, astfel că a fost redusă mult capacitatea de producţie. In celelalte ţări, pe plan mondial, au fost puţine instalaţii oprite sau transformate. In prezent instalaţiile din alte regiuni produc n-butan şi au în construcţii noi instalaţii pe bază de n-butan. Ritmul de creştere al cererii de anhidridă maleică în S.U.A., Europa şi Japonia este prevăzut în medie de 4,8% în perioada 1991-2000.
In Statele Unite se prevede un ritm de creştere lent. In Europa de vest ritmul de creştere se prevede să fie dublul celui din S.U.A. Japonia şi celelalte ţări de pe coasta Oceanului Pacific prevăd deasemenea un ritm de creştere important.

Hydrocarbon Processing, **72**, nr.1, 1993, p.31

L.P.

Noi tehnologii pentru recuperarea şi refolosirea deşeurilor de materiale plastice

Tehnologiile de conversie a deşeurilor de materiale plastice în materii prime se află încă în fază incipientă deşi există opinia că vor fi necesare instalaţii industriale în Europa, pînă la sfîrşitul acestui deceniu pentru a face faţă cantităţilor tot mai mari de deşeuri.
Procedeul de cracare a polimerilor al firmei BP Chemicals a dat bune rezultate. Firma intenţionează să construiască o instalaţie la scară industrială care să intre în funcţiune în anul 1996 sau 1997.
De asemenea firma Shell este activă în acest domeniu şi intenţionează să elaboreze un procedeu care va fi testat într-o instalaţie pilot în anul 1994 iar la scară

industrială, acesta va fi utilizat în 1996-1997.
In acest domeniu, colaborarea între firme este preferabilă în locul concurenţei directe. Instalaţiile de cracare a polimerilor uzaţi, vor necesita cheltuieli mari, care pot fi asigurate numai prin eforturi comune. Astfel firma BP Chemicals este interesată să colaboreze cu firma Shell şi ambele firme activează în cadrul Asociaţiei Producătorilor Petrochimici din Europa (APPE) pentru încheierea unor acorduri de colaborare cu alte firme din această ramură a industriei.
Firma BP Chemicals a pus bazele cercetării în acest domeniu cu doi ani în urmă şi a pus la punct un procedeu simplu şi eficient. Principalele criterii avute în vedere au fost ca procedeul să fie simplu şi investiţiile mici, să fie adecvat pentru o gamă largă de deşeuri de materiale plastice din care să se obţină produse cu valoare relativ mare.
Procedeul BP Chemicals permite utilizarea unei mari varietăţi de polimeri, ca de exemplu: poliolefine, polistiren, polietilentereftalat şi policlorură de vinil, toate pretratate şi supuse cracării la temperaturi între 400-600oC. Se formează un flux de hidrocarburi uşoare iar deşeurile, exemplu impurităţi metalice, se depun în stratul fluidizat. Astfel materialele plastice sînt descompuse într-o hidrocarbură liniară, cu grutatea moleculară variind între 300-400. Se încearcă reducerea acestei greutăţi.
Materia primă produsă s-a dovedit acceptabilă cînd se amestecă cu nafta sau gaze petroliere lichefiate în vederea reducerii concentraţiei de impurităţi. In general nivelul de impurităţi este scăzut deşi aceasta depinde de tipul şi calitatea deşeurilor de materiale plastice. Mai sînt de soluţionat o serie de dificultăţi tehnice în vederea reducerii şi mai mult a nivelului clorului şi a metalelor grele.
Cheltuielile de investiţii pentru o instalaţie cu o capacitate de 25 miit/an sînt estimate la 20 mil.$. Firma Shell, care lucrează la punerea la punct a unui procedeu de cracare termică în două faze, presupune că dacă s-ar justifica o instalaţie mai mare de 25 miit/an costurile s-ar reduce considerabil. Shell susţine de asemenea că dacă reciclarea materiei prime va reprezenta 10% din volumul total de deşeuri de materiale plastice disponibile pentru reciclare vor trebui construite instalaţii cu capacitate de producţie de 40 mii-50 miit/an pînă în anul 2000.

Chemical Insight, febr. 1993, p.4

L.P.

Acoperiri anti-corozive pe bază de polipropilenă pentru conducte petroliere

Polipropilena a devenit un material din ce în ce mai mult cerut drept component în sistemele de acoperire a conductelor de ţiţei şi gaze.
Totuşi, experienţele pe termen lung au dovedit că utilizarea acestor sisteme în pămînt sau sub apă este limitată.
Mai demult acoperirile împotriva coroziunii a conductelor îngropate au fost de tip bitumen: mastic asfaltic şi email, precum şi gudron de cărbune emailat. Acoperirile asfaltice absorb apa în măsură mai mare decît acoperirile cu gudron de cărbune emailat, însă ambele tipuri de acoperiri crapă cu timpul conducînd la contactul apei cu conducta şi desprinderi ale acoperirii. Mai tîrziu au fost dezvoltate acoperirile pe bază de răşini epoxidice. Acestea conferă o bună adeziune pe conductele de oţel însă nu sînt rezistente la frecare şi la impact. Iniţial, polietilena de densitate mică a fost utilizată ca acoperire exterioară pentru a proteja răşina epoxidică.
In prezent, polietilena este încă considerată o acoperire exterioară deosebită însă nu rezistă la temperaturi înalte. Atît acoperirile cu polietilenă cît şi cu polipropilenă oferă calităţi deosebite, cele din polipropilenă avînd un avantaj în plus şi anume rezistă la temperaturi înalte. Ambele sînt aplicate peste o acoperire cu răşini epoxidice în stare topită.
Firma Mobil instalează conducte acoperite cu polipropilenă care vor constitui cele mai lungi conducte de acest tip pînă în prezent. Specialiştii din domeniul coroziunii menţionează că eforturile firmei Mobil de a găsi o acoperire care va rezista la temperaturi cuprinse între 65 şi 99oC vor conduce la dezvoltarea sistemului de acoperire DuVal. Acesta constă dintr-o acoperire formată din două straturi: unul din polipropilenă modificată chimic (CMPP) peste un strat din răşini epoxidice legate prin topire (FBE).
FBE şi poliolefinele au proprietăţi care se completează una pe cealaltă cînd sînt utilizate împreună. FBE aderă puternic pe oţel şi oferă o protecţie deosebită la coroziune Acestea permit trecerea unei foarte mici cantităţi de oxigen prin substrat însă absorb cantităţi mici de apă. FBE de asemenea se erodează relativ puţin. CMPP, pe de altă parte constituie o barieră deosebită faţă de apă şi conferă o protecţie mecanică răşinei epoxidice în timpul transportului şi instalării conductei. Deasemenea nu mai este necesară prepararea unui strat special în zonele sîncoase, pentru a proteja stratul de FBE, dacă este acoperită conducta cu polipropilenă. Utilizarea acestui strat exterior de asemenea reduce sau elimină o serie de metode de protecţie anticorozivă. Sistemul epoxi / polietilenă este în prezent utilizat în numeroase instalaţii însă temperatura maximă pentru acest sistem este între 140-160oC. Rezultatele testelor pentru noua acoperire CMPP au constituit extinderea cercetărilor în acest domeniu. Astfel firmele Mobil Pipeline Co., Valspar Inc. (Canada) şi Du Pont Canada Inc. au lucrat mai mulţi ani pentru dezvoltarea procedeului de acoperire, testarea calităţii şi procedurile de luare de probe. Firma Valspar a contribuit cu experienţele sale legate de FBE în timp ce Du Pont cu cele legate de CMMP. Firma Mobil Oil a fost prima care a utilizat acest sistem pentru acoperirea conductelor rafinăriei sale de la Torrance, California. Linia de conducte permitea transportul fracţiilor grele de ţiţei de la San Joaquin Valey dar acestea trebuiau să fie încălzite înainte de a fi expediate prin conducte.
Funcţionarea la temperaturi de aproximativ 85°C face

însă ca linia de conductă să fie vulnerabilă la coroziune. Actualul proiect va înlocui 224 km din linia de transport a fracţiunilor grele de ţiţei de la Lebec, Kern Country, California la rafinăria de la Torrance aparţinînd firmei Mobil. Conductele cu diametrul de 203 mm şi 254 mm vor fi înlocuite cu conducte cu diametru de 406 mm acoperite cu sistem DuVal pe bază de polipropilenă. Iniţial au fost instalate conducte pe o distanţă de 176 km urmînd ca pînă la sfîrşitul anului 1992 să fie montate în totalitate. Acest sistem a fost utilizat de asemenea pentru transportul fracţiunilor calde, pe o lungime de 10,6 km în zona zăcămintelor marine din Nigeria. Acestea au fost instalate la începutul anului 1992.

Procedeul de acoperire constă din următoarele faze: după curăţirea suprafeţei conductei, aceasta este încălzită prin inducţie termică şi este învîrtită printr-o cabină de tratare prin pulverizare cu FBE aplicîndu-se astfel un strat de FBE de aproximativ 550μ . Acoperirea este apoi răcită cu apă pentru îndepărtarea căldurii.

După răcire conducta este inspectată pentru evitarea avariilor.

Himont Italia filială a firmei Himont Inc. principalul producător de polipropilenă, cercetează posibilitatea unui sistem de acoperire cu trei straturi de polipropilenă. Compania a dezvoltat de asemenea un sistem cu două straturi. Firma menţionează că poliolefinele, în contrast cu FBE aderă greu pe oţel din cauza proprietăţilor sale ne-polare. De aceea a dezvoltat o gamă de copolimeri modificaţi prin adiţia monomerilor polari. Grupele polare funcţionale în acest strat intermediar sau răşina adezivă, cu denumirea comercială Questron aderă la răşina epoxidică liberă din interiorul stratului primar FBE. în timp ce materialul ne-polar din acest strat intermediar poate fi uşor sudat cu stratul exterior de polipropilenă.

Himont are denumirea comercială "Moplen" pentru sistemele cu trei straturi. Sistemul cu trei straturi este deja utilizat pentru secţiunea marină finală, de 6 km pentru linia de gaze Zeepipe North Sea în apropiere de terminalul firmei Statoil la Zeebrugge, Belgia. Pentru lungimea de 12,2 m a conductei şi un diametru de 1031 mm sînt necesare între 100 şi 125 kg polipropilenă (funcţie de grosimea stratului de polipropilenă). Sistemul cu trei straturi utilizat de Himont este aproximativ similar cu cel descris de firma Mobil. Totuşi, trebuie menţionat că stratul primar din răşină epoxidică este urmat de stratul intermediar care este aplicat în grosime de - 300μ . Stratul de polipropilenă poate fi aplicat cu un extruder obişnuit, la cald. Se utilizează un valţ de presiune pentru eliminarea bulelor de aer şi pentru asigurarea unui bun contact între straturi. La o temperatură de extruziune de 240°C poate fi asigurată o viteză lineară de - 3,6 m/min., funcţie de diametrul conductei.

Himont a dezvoltat şi un sistem numai cu două straturi (epoxi/polipropilenă). Acesta oferă un nivel al performanţei tot atît de înalt ca cel cu trei straturi însă mai uşor de realizat şi permite reducerea grosimii acoperirii, fiind de mai puţin de 1,5 mm în comparaţie cu 3 mm pentru sistemul convenţional cu polietilenă.

Ca şi Mobil, Himont recomandă procedeul de îmbinare prin inducţie termică şi polipropilenă sub formă de pulbere. Firma Guidetti a dezvoltat un sistem utilizând un procedeu de îmbinare la "rece", la temperatura mediului ambiant. Sistemul cuprinde trei straturi. In interior un strat de polipropilenă iar celelalte două straturi exterioare, din adeziv din cauciuc butil. Această bandă este înfăşurată la nivelul îmbinărilor. Apoi se acoperă cu un strat de polipropilenă. Se trece prin flacără pentru ca toate straturile să se unească.

In ceea ce priveşte protecţia mediului înconjurător s-a constatat că acoperirea tradiţională din asfalt şi gudron de cărbune necesită un strat de grunduire pe bază de solvent care conţine hidrocarburi volatile şi poliaromatice. Astfel de acoperiri constituie riscuri pentru lucrători în timpul procesului de aplicare şi în plus se produce o poluare a mediului înconjurător.

Din punct de vedere economic, costul protecţiei catodice (de ex. costul anozilor) este mult mai scăzut cînd se utilizează acoperirea în mai multe straturi folosind poliolefine.

Oil and Gas Journal, 14 dec. 1992, p.42

L.P.

Perspectivele utilizării în petrochimie a gazelor petroliere lichefiate

Utilizarea gazelor petroliere lichefiate (LPG) ca materie primă petrochimică se va dezvolta pe plan mondial. Se va prefera prelucrarea acestora ca materie primă petrochimică şi exportul cu valoare adăugată ca de exemplu sub formă de polietilenă decît exportul LPG. Producţia de LPG în ţările exportatoare va creşte la - 95 mil. t pînă în anul 2010 de la 45 mil.t în 1990. Cererea locală şi regională va creşte însă la 60 mil. t/an de la 23 mil. t/an în 1990. Disponibilul de aprovizionare pentru export va creşte la 35 mil. t în 2010 faţă de 22 mil. t în 1990.

Pentru obţinerea propilenei, propanul va fi utilizat din ce în ce mai mult în SUA şi în Europa, în instalaţiile de cracare cu abur ale fracţiilor uşoare, în concureţă cu instalaţiile de etan şi de dehidrogenare.

Creşterea utilizării chimice a L.P.G va reflecta o mare competitivitate ca sursă de materie primă pentru etilenă. Creşterea cererii pentru nafta din instalaţiile de cracare cu abur în Orientul Indepărtat, unde flexibilitatea materiilor prime este mai mică decît în SUA sau Europa se va reflecta în creşterea preţului naftei la nivelul altor materii prime. Aceasta va duce automat la un nivel maxim competitiv pentru LPG oferite de Orientul Indepărtat. Cererea de materie primă pentru propan va fi sensibil mai mare decît pentru butan. Exportul de propan va creşte pe plan mondial la 21 mil. t în 2010 de la 13 mil t în 1990 în timp ce exportul de butan va creşte mult mai lent la 14 mil. t în 2010 de la 9 mil. t în 1990. Cei mai mulţi furnizori vor fi cei din Orientul Mijlociu. In special, Arabia Saudită îşi va mări producţia de ţiţei,

care, în combinaţie cu extinderea capacităţilor de prelucrare a gazelor, va creşte producţia de LPG. Aceasta va încuraja mărirea consumului intern însă de asemenea vor exista cantităţi disponibile suficiente pentru export. Se prevede ca Rusia să devină o mare producătoare de LPG, ajungînd la un export de - 1,6 mil.t/an pînă în 2010. Cererea ca materie primă petrochimică va contribui la unele modificări ale perspectivelor.

Ţările din Europa de est pot deveni pieţe noi importante pentru LPG. Consumul actual este foarte mic. Necesitatea protecţiei mediului va încuraja creşterea consumului de gaze naturale şi LPG în aceste ţări.

Oil Gas Journal, 11 mai 1993, p.34

L.P.

recenzii

J. VICENS şi A. BOEHMER (editori): Calixarenes: a Versatile Class of Macrocyclic Compounds **(Calixarenele: O clasă versatilă de compuşi macrociclici).** Ed. Kluver Academic Publishers, Dordrecht, Boston, Londra, 1991, 227 p.

După cum se arată în prefaţă termenul de "calixaren" a fost introdus în 1978 de D. Gutsche care a descris oligomerul ciclic obţinut prin condensarea fenolilor p-substituiţi cu formaldehida. Condensarea fenolului cu formaldehida a fost studiată în secolul trecut de A. von Bayer. In secolul nostru L. Baekeland a produs pentru prima dată polimeri prin condensarea fenolului cu formaldehida şi posibilitatea de a produce cicluri prin condensarea t-butilfenolului cu formaldehida a fost menţionată în anii '40 de A. Zinke.

Ca urmare a descoperirii eterilor coroană de către C. Pederson şi a dezvoltării criptaţilor şi sferanzilor de J. -M. Lehn şi D. Cram, toţi trei laureaţi ai premiului Nobel pentru chimie 1987, a crescut interesul pentru chimia gazdă-oaspete, chimia receptor sau supramoleculară care se poate compara cu procesele biologice. Totodată, s-au dezvoltat noi materiale. Printre acestea se numără, în prezent, moleculele de calixarene ciclice, sub formă de sferă sau de coş.

Cartea conţine contribuţia unor oameni de ştiinţă, deschizători de drum în domeniul chimiei calixarenilor. In cele zece capitole împărţite în patru părţi distincte sînt cuprinse date în legătură cu chimia calixarenelor, dintre care unele se publică pentru prima dată.

Partea întâia se ocupă de istoria şi sinteza calixarenelor şi cuprinde două articole: C.D. Gutsche - sinteza într-o singură treaptă şi proprietăţile calixarenelor şi V. Böehmer şi J. Vincens: Calixarene speciale, sinteze şi proprietăţi.

In partea a doua - Date structurale cu raze X în arhitectura calixarenelor- se descrie conformaţia calixarenelor şi a derivaţilor lor în stare solidă. Se arată că analiza cu raze X a fost una dintre cele mai importante metode pentru elucidarea acestor compuşi ca şi proprietăţile lor de incluziune.

Această parte conţine două articole scrise de M. Perrin şi D. Oehler -Conformaţia calixarenelor în stare cristalină şi G.D.Andretti şi F. Ugozzoli: - Proprietăţile de gazdă de oaspete - interacţiunea calixarenelor în stare solidă.

Partea a treia tratează în detaliu incluziunea diverşilor oaspeţi (ioni şi molecule neutre) în soluţie şi în stare solidă. Domeniul se extinde de la complecşii stabili din punct de vedere cinetic pînă la catalizatorii enzimatici, de la recunoaşterea selectivă la interfaţa aer-apă pînă la conformaţia sau proprietăţile micelare în soluţie. Ionoforii selectivi pentru sodiu sau potasiu sînt descrişi ca uranofili. Complecşii cu lantanidele sînt în stare solidă similari cu argilele. In cele cinci capitole se descriu: R. Ungaro şi A. Pochini: Cationi receptori pe bază de calixarene şi suporţi; M.J. Schwing şi M.A.Mc. Kervey: Modificările chimice ale calixarenelor ca noi receptori selectivi pentru cationi monovalenţi;

S. Shinkai: Calixarene funcţionale- Noi aplicaţii în cataliză, liganzi şi molecule gazdă; J.L.Atwood şi S.G.Batt - Săruri de calixarene solubile. O clasă de compuşi cu structură sub formă solidă comparabilă cu a argilelor şi J.C.Bunzh, J.M.B. Harrowieid: Ioni de lantanide şi calixarene.

Partea a cincea se referă la aplicaţiile industriale şi cuprinde un singur articol a lui R. Perrin şi S. Harris în care se discută despre recuperarea cesiului şi uraniului, posibilităţi de sechestrare a unor ioni, electrozi selectivi de ioni, agenţi de transfer de fază, acceleratori pentru adezivi instant, stabilizatori pentru polimeri organici, separarea moleculelor organice neutre, catalizatori de hidroliză, filme şi membrane etc.

Lucrarea este utilă tuturor categoriilor de chimişti (organicieni, anorganicieni, analişti, biochimişti etc) care se ocupă de acest nou capitol din chimia organică cît şi în aplicarea lor în tehnologia chimică şi separatologie.

C.-A. COCIAŞU

Documentare

CHIMIE FIZICĂ

Metanoliza fosfatosulfatului de fenil catalizată de Cd^{2+}. Selectivitatea ionului metalic în scindarea P-O şi S-O. S-a raportat că ionii metalici, spre exemplu Mg^{2+}, Cr^{3+}, Cu^{2+}, Mn^{2+} şi Ca^{2+} catalizează selectiv scindarea legăturii P-O şi a legăturii P-O-P în metanoliza fosfatosulfatului de fenil (PPS) şi în contrast, ionii metalici precum Zn^{2+}, Fe^{3+}, Al^{3+} şi Be^{2+} promotează selectiv scindarea legăturii S-O. S-a găsit acum, că Cd^{2+} catalizează scindarea atît a legăturii P-O, cît şi a legăturii S-O în raport de 58% şi respectiv 42% în metanoliza PPS. Valoarea constantei de viteză de ordinul doi (k_2) pentru Cd^{2+} ce catalizează scindarea legăturii P-O satisface corelaţia dintre valorile k_2(P-O) şi razele ionice ale ionilor metalici, dar pentru Cd^{2+} în cazul catalizării scindării legăturii S-O este considerabil mai mică faţă de valoarea aşteptată din corelaţia de viteză. Prezenţa ionului clorură reduce viteza scindării legăturii P-O catalizată de Cd^{2+} la aproximativ o zecime din cea în absenţa ionului clorură, dar inhibă complet scindarea legăturii S-O catalizată de Cd^{2+} sau Zn^{2+}. Studiile cinetice sugerează că inhibarea de către ionul clorură apare ca urmare a formării unor complecşi ai substratului ionului metalic şi ionului de clorură şi anume complecşi ternari ($PPS{\cdot}Cd^{2+}{\cdot}Cl^-$) şi complecşi de tipul ($PPS{\cdot}Zn^{2+}{\cdot}2Cl^-$).
Pe baza acestor rezultate, s-a discutat selectivitatea ionilor metalici în scindarea legăturii. Coordinarea joacă un rol esenţial în selectivitatea ionilor metalici în scindarea legăturilor şi anume, coordinarea tetraedrică favorizează scindarea legăturii S-O şi cea bipiramidală, trigonală sau octaedrică, scindarea legăturii P-O· Mg^{2+} catalizează selectiv scindarea legăturii S-O în transferul biochimic al grupei sulfuril din 3 fosfoadenozin-5-fosfatosulfat (PAPS) la numeroşi acceptori precum polizaharide, fenoli, steroizi, precum şi alţi nucleofili, dar acelaşi ion metalic catalizează selectiv scindarea legăturii P-O în solvoliza PPS în condiţii neutre sau bazice. Este interesant de văzut dacă Mg^{2+}, important din punct de vedere biochimic, catalizează scindarea legăturii S-O în alcooliza PPS sau nu.

EIKI,T. ş.a., Bull.Chem. Soc.Jpn., **65**, nr.12, 1992, p.3335

D.B.

Rolul structurii şi al proprietăţilor electronice ale catalizatorului Fe_2O_3-MoO_3 asupra deshidratării alcoolului izopropilic. S-au preparat catalizatori de oxid de molibden dopaţi sau amestecaţi cu ioni de Fe^{3+} în concentraţii de 1-50% (mol). Structura probelor iniţiale şi a celor calcinate la 400°C se caracterizează prin utilizarea DTA, difracţiei razelor X şi a spectrelor IR. Măsurătorile de conductivitate electrică a probelor cu sau fără alcool izopropilic relevă că valoarea conductanţei creşte odată cu mărirea concentraţiei de ioni Fe^{3+} pînă la 50% (mol.). Energiile de activare ale încărcării suporturilor se determină în prezenţa şi în absenţa alcoolului. Deshidratarea catalitică a alcoolului izopropilic se realizează la 250°C într-un sistem cu ungere. Rezultatele obţinute arată că pentru formarea propenei, sunt activi şi selectivi catalizatorii dopaţi sau micşti. Deci, catalizatorul conţinînd ioni Fe^{3+} în concentraţie de 40% (mol) prezintă activitatea şi selectivitatea cea mai mare. Sunt studiate corelaţiile dintre compoziţia catalizatorului şi proprietăţile catalitice şi electronice. S-a propus un mecanism probabil pentru procesul de deshidratare în funcţie de centrii activi de pe suprafaţă.

SAID, ABDEL AZIZ-AHMED, Bull. Chem. Soc. Jpn. **65**, nr.12, 1992, p.3450

D.B.

Reducerea, sulfurarea şi regenerarea adsorbanţilor din oxid mixt de fier şi aluminiu. Reducerea şi sulfurarea adsorbanţilor de Fe_2O_3 şi Fe_2O_3-Al_2O_3 s-au studiat cu ajutorul analizelor termogravimetrice (TGA). Oxizii micşti de fier-aluminiu se reduc mai uşor şi printr-un mecanism mai complex decît oxidul de fier pur. Pentru această diferenţă sunt responsabile mai multe faze ce s-au identificat cu ajutorul reducerii termoprogramatice (TPR), difracţiei razelor X, prin determinarea suprafeţei izotermei BET, prin SEM. Prin sulfurarea adsorbanţilor reduşi, în analizele termogravimetrice, la 600°C, se produc două faze cristaline: pirotită hexagonală ($Fe_{1-x}S$), la temperatură ridicată şi $FeAl_2O_4$ nereacţionat. S-a studiat reacţia oxidului pur şi mixt cu amestec de H_2S-H_2-H_2O-N_2 într-un microreactor tubular în vederea evaluării performanţelor acestor materiale ca adsorbanţi pentru H_2S la temperatură înaltă. La 650°C, oxidul mixt produce o micşorare considerabilă a nivelelor de H_2S la ieşire, faţă de oxidul de fier pur. Regenerarea probelor sulfurate în SO_2 pur sau cu amestec de SO_2-aer conduce la conversia completă a sulfurii de fier la oxid de fier şi la recuperarea sulfului elementar. Deci, adsorbanţii din oxid de fier şi aluminiu preparaţi cu raporturi diferite între cele două metale şi în condiţii variate de calcinare, au proprietăţi fizice şi chimice diferite. Curba TPR pentru oxidul de fier pur arată două etape de reducere şi anume: prima, de la Fe^{3+} la Fe^{2+} şi cea de a doua, de la Fe^{2+} la Fe^0. In contrast, graficul reducerii termoprogramate pentru oxidul mixt cuprinde trei etape fără a fi corelate clar cu stările de oxidare ale

fierului. Totuşi. prin difracţia razelor X s-au identificat: Fe_3O_4 şi $FeAl_2O_4$ şi o soluţie solidă a celor două componente ca intermediari de reacţie. La diferenţele curbelor TPR, se adaugă şi timpul mai lung de reducere Te la Fe^0 în cazul oxidului mixt de fier şi aluminiu decît în cazul oxidului de fier.
Aceste diferenţe sugerează că alumina împiedică reducerea Fe_2O_3.

PATRICK, V., GAVALAS, G.R., SHARMA, P.K., Ind.Eng.Chem.Res. **32**, nr.3, 1993, p.519

D.B.

Metoda HLM: o cale simplă de trasare a diagramelor de fază solid-lichid şi de determinare a entalpiilor de tranziţie a componenţilor puri şi a amestecurilor. Se prezintă o metodă de analiză termică ce furnizează aceleaşi informaţii ca şi calorimetria diferenţială. Metoda se bazează pe "heat-leak-modulus" corespunzător unei probe plasate într-un rezervor menţinut la temperatură constantă şi se utilizează pentru studiul solvenţilor şi al amestecurilor de solvenţi între -190°C şi 50°C. Metoda permite determinarea temperaturilor de tranziţie vitroasă, de cristalizare, de tranziţie solid-solid, a eutecticului şi a punctelor de topire cu o reproductibilitate mai bună de ±0,1°C. Entalpia de tranziţie se poate obţine cu o reproductibilitate de ±5%. Simplitatea, precizia, costurile scăzute ale metodei fac această tehnică să fie intermediară între curbele de răcire standard, simple şi experimentele calorimetrice diferenţiale sofisticate. Metoda HLM are numeroase aplicaţii în : chimie-fizică, ştiinţa polimerilor, metalurgie, inginerie chimică.

QUIRON, F., LAMBERT, D., PERRON, G., Can.J.Chem. **70**, nr.11, 1992, p.2745

D.B.

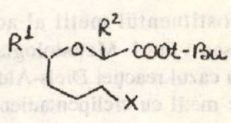
CHIMIE ORGANICĂ

O nouă sinteză a pirazolo [1,5-c] pirimidinelor din β-dicetone acetilenice. Pirazolo [1,5-c] pirimidinele sunt o clasă importantă de compuşi biologici. Unii din derivaţii lor sunt cunoscuţi prin faptul că au activităţi semnificative hipnotice, tranchilizante, fungicidă, insecticidă şi antibacteriană. Ele se sintetizează prin reacţia sărurilor de piriliu, tricetonelor sau izotiocianaţilor cu derivaţi hidrazinici. In prezentul studiu, noua serie de 5-aril-2-fenilpirazolo [1,5-c] pirimidin-7(6H)-tione sunt sintetizate prin reacţia 1,5-diaril-4-pentin-1,3-dionei respective cu semicarbazidă în etanol la reflux. Această reacţie reprezintă o nouă sinteză a pirazolo [1,5-c] pirimidintionelor cu substituenţi arilici. Spectrele IR prezintă benzile caracteristice atât pentru ciclul pirazolic, cât şi pentru ciclul pirimidinic, precum şi absorbţia caracteristică a grupei tiocarbonil şi cea a grupei NH. S-au studiat, de asemenea, reacţiile pe care le dau aceşti compuşi. Metilarea seriei de compuşi 5-aril-2-fenilpirazolo [1,5-c] pirimidin-7(6H)-tionici(la-c) (arilul poate fi: a=Ph, b=p-Me C_6H_4, c=p-MeO-C_6H_4) cu iodură de metil în prezenţa carbonatului de potasiu anhidru conduce la 7-metil tioderivaţi cu randamente excelente. Semnalele protonilor grupei SCH_3 în spectrul RMN-^{1} apar aproape în acelaşi domeniu cu semnalele protonilor grupei SCH_3 a mai multor 4,6-diaril-2metiltiopirimidine. Bromurarea cu Br_2 şi iodurarea cu ICl conduce derivaţii 3-bromo şi respectiv 3-iodo. Mai mult, prin nitrarea cu amestec sulfonitric în acid acetic glacial se obţine derivatul 3-nitro. In timp ce introducerea directă a grupei arizalo în sistemul piralozopirimidinic nu s-a constatat, în cazul compuşilor (la-c) prin tratarea cu clorura de benzendiazoniu în prezenţa NaOH rezultă 3-fenil derivaţi. Reacţia presupune introducerea grupei fenilazo precum şi oxidarea celei tiolioe.Compuşii (la-c) pot fi transformaţi în pirazolopirimidinonele corespunzătoare prin reacţia cu apa oxigenată în soluţie alcalină.

MAREI, M.G., MAHMOUD ALY, D., MISHRIKEY, M.M., Bull. Chem.Soc.Jpn. **65**, nr.12, 1992, p.3419

D.B.

Obţinerea diastereoselectivă a tetrahidropiranilor 2,2,6-trisubstituiţi prin reacţia de alchilare intramoleculară a enolaţilor de litiu generaţi din α-alcoxi carboxilaţi. Anterior s-a realizat construcţia stereoselectivă a compuşilor oxaciclici prin reacţia de alchilare intramoleculară a enolaţilor de litiu a esterilor acizilor α-alcoxi carboxilici prin care rezultă tetrahidrofurani 2,2,5-trisubstituiţi cu selectivitate mare. Acest concept s-a aplicat apoi la formarea diastereoselectivă a ciclului tetrahidropiranic. Substratul pentru ciclizare se prepară prin următoarea schemă: prin reacţia de substituţie a α-halogenc acizilor cu alcoxizii de sodiu ai σ-benzoiloxi alcoolilor, urmată de esterificare, se obţin esteri ai acizilor α-alcoxi carboxilici. Prin hidrogenoliza grupei benzil şi transformarea grupei hidroxil în grupă ce se elimină rezultă precursorii reacţiei de ciclizare, ce sunt prezentaţi mai jos:



Ia) R^1 = i-Pr, R^2 = Me, X = I
Ib) R^1 = i-Pr, R^2 = Me, X = OTs
Ic) R^1 = i-Pr, R^2 = Me, X = Br
Id) R^1 = Me, R^2 = Me, X = OTs
Ie) R^1 = i = Pr, R^2 = H, X = OTs

Mai întâi, s-a eliminat ciclizarea esterului (la) cu iod drept grupă ce se elimină, realizată în THF la -20°C cu

LDA (diizopropilamida de litiu) şi s-a constatat că produsul olefinic rezultat în urma eliminării HI este produsul principal.Când de foloseşte drept substrat esterul (1b) şi ciclizarea se realizează într-un amestec de THF şi triamidă hexametilfosforică (HMPA) în raport 4:1, stereoselectivitatea creşte foarte mult obţinându-se numai izomerul cis cu un randament de 54%. Reacţia de alchilare a esterilor acizilor ω-bromocarboxilici conduce la tetrahidropirani, dar cu stereoselectivitate mai mică decît în cazul esterilor (1b). Ciclizarea esterului (1d) conduce, în THF-HMPA, stereoselectiv la izomerul cis în raport 91:9. Tratarea enolatului de litiu generat din tetrahidropirani 2,6-disubstituiţi cu iodură de metil în THF-HMPA conduce în principal la produsul trans (cis:trans=29:71). Astfel, reacţia de alchilare a enolaţilor α-alcoxicarboxilaţilor în THF-HMPA conduce stereoselectiv la derivaţii tetrahidropiranici 2,2,6-trisubstituiţi cu selectivitate mare pentru izomerul cis. Este posibil să se obţină derivaţi tetrahidropiranici optic activi prin folosirea unor alcoxi esteri chirali.

FUJISAWA, T. ş.a., Bull.Chem.Soc.Jpn., **65**, nr.12, 1992, p.3487

D.B.

Reacţia Diels-Alder asimetrică a ciclopentadienei cu acrilatul de metil catalizată de reactivi chirali pe bază de organoaluminiu. Reactivii chirali pe bază de organoaluminiu se prepară din trimetilaluminiu şi (R)-(+)-3,3'-bis (trifenilsilil)-1,1'-bis-2-naftol în CH_2Cl_2. Prin reacţia acrilatului de metil şi ciclopentadienei în raport molar 1:2 cu reactiv chiral pe bază de aluminiu în proporţie de 10% (mol) (izomerul R) în CH_2Cl_2 la 0^oC timp de 9h, se produc aducţi Diels-Alder cu un randament de 83%, formele endo şi exo fiind în raport de 97:3, acesta fiind determinat în urma analizelor GLC folosindu-se o coloană capilară optic activă. Configuraţia absolută s-a stabilit a fi S prin corelarea cu valoarea $[\alpha]_D$ a probei.Randamentul optic creşte odată cu scăderea temperaturii de reacţie şi nu este sensibil la grupele silil ale ligandului chiral precum trifenilsilil, t-butilfenilsilil şi tris(4-t-butilfenil)silil. Folosirea unui solvent nepolar, spre exemplu toluen, determină o enantioselectivitate mai mare decît solventul polar CH_2Cl_2. Mai mult, enantioselectivitatea descreşte gradat când substituentul metil al acrilatului este înlocuit cu etil sau t-butil. Metodologia prezentată se poate aplica şi în cazul reacţiei Diels-Alder asimetrică a propionatului de metil cu ciclipentadienă catalizată de acelaşi reactiv chiral pe bază de Al (izomerul R) conducînd la cicloaductul endo cu un randament optic de 55%. Trebuie observat că nu s-au realizat reacţii Diels-Alder asimetrice în cazul acetilencarboxilaţilor cu ciclopentadienă în prezenţa acizilor Lewis chirali.

MARNOKA K., CONCEPCION, A.B., YAMAMOTO. H., Bull.Chem.Soc.Jpn. , **65**, nr.12, 1992, p.3501

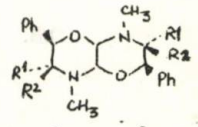
D.B.

Reacţiile competitive, Diels-Alder şi adiţia "en" a N-arilmaleimidelor la acetatul de 7-dehidrocolesteril. Prin termoliza N-fenil, N-para-bifenil şi N-para, para'-trifenilmaleimidelor în prezenţa acetatului de 7-dehidrocolestril, în soluţia benzenică, la 200^oC, se formează un amestec de patru cicloaducţi cu randamente relative ce sunt în principal independente de substituentul maleimidei. Cele trei produse principale corespund unei adiţii " en"la atomul de carbon, C_7 al steroidului, însoţită de extragerea unui proton de la C_9 sau de la C_{14}. Aductul Diels-Alder α-endo se formează ca produs secundar. Structurile aducţilor s-au elucidat pe baza spectroscopiilor RMN-^{1}H, RMN-^{13}C unidimensională şi bidimensională incluzînd decuplarea homonucleară a ^{1}H, NOE, COSY ^{1}H-^{1}H, corelarea heteronucleară a deplasărilor ^{1}H- ^{13}C şi experienţele TOCSY în 2-D şi pe baza rezultatelor calculelor mecanice moleculare (MMX). Combinarea acestor tehnici a făcut posibilă atribuirea practic a tuturor spectrelor RMN-^{1}H şi RMN-^{13}C aducţilor "en" şi aducţilor Diels-Alder obţinuţi prin reacţia acetatului de 7-dehidrocolesteril cu N-fenilmaleimidei.

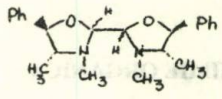
LEIGH, W.J., HUGHES, D.W., MITCHELL, D. SCOTT, Can. J.Chem., **70**, nr.11, 1992, p.2730

D.B.

Heterociclii derivaţi ai pseudoefedrinei şi efedrinei. S-a studiat formarea heterociclilor prin condensarea (1R, 2R)-(-)-pseudoefedrinei şi a (1R, 2S)-(-)efedrinei cu glioxal. In cazul pseudoefedrinei, spectrul RMN al produsului brut de reacţie indică prezenţa a trei izomeri (5,6 şi 7) care se separă prin cristalizare fracţionată, în timp ce efedrina conduce la oxazino-oxazină(8) şi la (5S, 6R)-4,5-dimetil-6-fenil-1,4-oxazin-2-onă deja cunoscută.



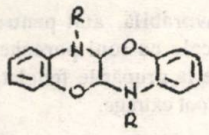
(5) R^1 CH_3; R^2 = H



(6) şi (7)

(8) R^1 = H; R^2 = CH_3

Determinarea structurilor compuşilor (5) şi (8) şi a 2,2'-bioxazolidinelor (6) şi (7) s-a realizat prin măsurarea constantelor de cuplaj observate pe sateliţii ^{13}C din spectrele RMN-^{1}H la 300 MHZ şi prin evaluarea unghiurilor diedre prin intermediul relaţiei de tip Karplus modificată. În continuarea studiului reacţiei de condensare a glioxanului cu aminoalcooli se vor urmări cu atenţie condiţiile de reacţie ale condensării efedrinei sau pseudoefedrinei cu soluţie apoasă de glioxal 40%. Reacţia pseudoefedrinei are loc în benzen, la reflux, timp de 2 h, în raport cu glioxalul de 2:1. Atribuirea semnalelor în cele două spectre, RMN-^{1}H şi RMN-^{13}C la toţi compuşii noi s-a făcut fără ambiguitate prin experienţele de corelare bidimensională, carbon-proton.



3a: R = H
3b: R = izopropil

Sinteza compusului (3a), sinteză ce este cunoscută, şi a derivatului său, N,N'-diizopropilic, (3b) a permis coroborarea observaţiilor precedente cu privire la heterociclii formaţi din 6 atomi. Structura compuşilor (3b) şi (7) s-a verificat prin difracţia razelor X asupra monocristalelor şi s-au verificat concluziile structurale deduse din măsurătorile de constante de cuplaj.

FARFAN, N., ş.a., Can.J.Chem. **70**, nr.11, 1992, p. 2764

D.B.

CHIMIE ANALITICĂ

Termocromismul 5, 10, 15, 20-tetrarilporfirinelor la temperatură joasă. 5, 10, 15, 20-Tetrakis (4-aminofenil) porfirina [T(p-NH_2)PP] prezintă termocromism în 2-metil tetrahidrofuran. Spectrul lor electronic la 77 K prezintă patru benzi Q deplasate mult spre lungimi de undă mai mari, iar intensităţile relative sunt modificate. Spectrul electronic al [T(p-NH_2)PP] este de asemenea influenţat de natura solvenţilor utilizaţi. În solvenţi se formează legături de hidrogen puternice, benzile Q sunt deplasate spre roşu şi spectrul ce rezultă seamănă cu cel înregistrat la temperaturi joase. Pe baza efectului solventului şi a efectelor substituenţilor, termocromismul T(p-NH_2)PP poate fi atribuit formării de legături de hidrogen mai puternice între grupele p-NH_2 şi moleculele de solvent la temperaturi joase, care determină o creştere a capacităţii de cedare de electroni ai grupei p-NH_2. Spectrul absorbţiei a T(p-NH_2)PP şi a T(p-OH)PP prezintă un alt tip de dependenţă de temperatură în solvenţi alcoolici. În cazul T(o-NH_2)PP, grupa o-NH_2 formează legături de hidrogen cu moleculele de solvent ca şi p-NH_2 în T(p-NH_2)PP, dar creşterea capacităţii eficiente de cedare de electroni ai grupelor o-NH_2 poate afecta în mică măsură starea electronică a sistemului π porfirinic întrucât grupările fenil substituite în poziţia orto sunt aproape perpendiculare pe ciclul porfirinic.

MORI, YUKIE, ş.a., Bull.Chem.Soc.Jpn., **65**, nr.12, 1992, p.3358

D.B.

Stabilitatea şi reactivitatea complecşilor de platină (II) cu dihidroxobis (trimetilfosfină), intermediari în sinteza unor complecşi fosfinici solubili în apă. Compusul, cis-[$Pt(OH)_2(PMe_3)_2$].nH_2O unde n = 2-3 (1) s-a caracterizat cu ajutorul spectroscopiei RMN-^{1}H, RMN-^{13}C, RMN-^{31}P, RMN-^{195}Pt. S-a examinat stabilitatea lui termică. Prezenţa mai multor molecule de apă este necesară pentru stabilizarea compusului (1). Echilibrul în soluţie şi reacţia compusului (1) cu apă oxigenată în soluţie apoasă s-au urmărit prin spectroscopia RMN-^{31}P.

Neutralizarea compusului (1) cu diferiţi acizi carboxili conduce la complecşi fosfonici solubili în apă, cu randamente cantitative.

Prin expunerea compusului (1) în aer rezultă complecşi de tipul cis-[$Pt(CO_3)(PMe_3)_2$].2H_2O. Determinările structurii cristaline au relevat că anionul carbonat formează cu atomul de platină un ciclu alcătuit din patru atomi. Gruparea "cis-$Pt(PMe_3)_2$" este un sistem cu spin bun pentru spectroscopia RMN polinucleară şi mai mult, furnizează mai multe informaţii cu privire la speciile din soluţie. In particular, compuşii [$Pt(OH)_2(PMe_3)_2$].nH_2O şi cis-[$Pt(NO_3)_2(PMe_3)_2$] foarte solubili în apă servesc ca marcatori de spin pentru identificarea centrilor de legare ai Pt la polimerii solubili în apă, spre exemplu a proteinelor naturale. Se va face o extindere a studiului în sistem biologic.

MIYAMOTO, T.K., SUZUKI, Y., ICHIDA, H., Bull.Chem.Soc.Jpn., **65**, nr.12, 1992, p. 3386

D.B.

Studierea rolului apei la unii complecşi imină-acid cu ajutorul spectroscopiei Raman. Procentul de protonare s-a determinat pentru cazul unei baze Schiff conjugată, trans-2, 4-heptadieniliden terţ-butilamină, în prezenţa acidului dicloroacetic (DCA) în trei solvenţi cu polarităţi diferite. In dioxan, un solvent cu polaritate mică, protonarea este, de asemenea, importantă pentru acidul puternic, DCA (50-60%). Utilizînd solvenţi mai polari, protonarea este mai intensă, fiind aproape completă pentru DCA în etanol.

Când se adaugă acestor sisteme apă, hidroliza bazei Schiff, măsurată în intervalul de timp de înregistrare a spectrelor (10min), este rapidă în dioxan, mult mai lentă într-un amestec de cloroform-dioxan (9:1) şi nu are loc într-un amestec etanol-dioxan (1:9). Rezultatele arată că apa nu mediază protonarea pentru toate cele trei combinaţii de solvenţi utilizaţi. Rezultatele sunt discutate de asemenea în funcţie de rolul pe care apa îl poate juca în cazul pigmenţilor vizuali şi bacterieni.

TURCOTTE, P., ALEX, S., VOCELLE, D., Can.J.Chem., **70**, nr.11, 1992, p.2751

D.B.

CHIMIE ANORGANICĂ

Studii termoanalitice asupra complecşilor de cobalt dioxigenaţi cu N,N'-etilen bis (salicilidenaminat) şi asupra derivaţilor lor. Reacţiile de disociere a oxigenului ale [Ce(3-X-salen)]$_2O_2$, unde 3-X-salen este dianionul N,N'-etilen bis (salicilidenaminat substituit în poziţia a 3-a), X = H(1), OCH_3(2), CO_2H_5(3), NO_2(4) s-au studiat cu ajutorul metodei termoanalitice. Căldurile de reacţie s-au determinat prin DTA, ele

variind de la 88 $KJmol^{-1}$ (pentru 4) la 120 $KJmol^{-1}$ (pentru 2); substituenţii respingători de electroni tind să stabilizeze legătura Co-O_2. Procesul de disociere a oxigenului este cel mai bine descris de o ecuaţie de ordinul întâi, iar entalpia de activare variază de la 117 $KJmol^{-1}$ (pentru 4) la 145 $KJmol^{-1}$ (pentru 2), substituenţii respingători de electroni mărind entalpia de activare. S-a observat un efect de compensare cinetică cu excepţia complexului (3) , care este cel mai stabil dintre aceşti complecşi datorită valorii sale mici a entalpiei de activare. Toţi complecşii Co(3-X-salen), cu excepţia Co(3-NO_2-salen) absorb la temperatura camerei o cantitate stoichiometrică de oxigen, formînd complecşi de μ-peroxo bis cobalt (III). Aceşti complecşi dioxigenaţi eliberează endoterm oxigenul absorbit, în domeniul de temperatură, 300-400 K conform ecuaţiei: $[Co(3\text{-}X\text{-}salen)_2]O_2(S) \longrightarrow 2Co(3\text{-}X\text{-}salen)(S)+O_2(g)$.

Întrucât în complecşii cu oxigen, cele două grupe Co(3-X-salen) sunt legate prin anionul peroxo şi starea de oxidare a ionului de Co este III, se consideră că reacţia este însoţită de reducerea concomitentă a Co(III) la Co(II) de către anionul peroxidic.

MIYOKAWA, K., ş.a., Bull.Chem.Soc.Jpn. ,**65**, nr.12, 1992, p. 3374

D.B.

Echilibrul şi studii structurale cu ajutorul razelor X asupra dimerilor şi trimerilor formaţi în extracţia Ni(II) cu 2-metil-8-chinolinol. Ni(II) se extrage cu 2-metil-8-chinolinol (Hmq) în următoarele condiţii: $C_{Ni} = 2.10^{-5}$ -4.10^{-3}; $C_{Hmq} = 7,5.10^{-3}$ -$4,8.10^{-1}$ mol dm^{-3}; electrolitul suport, $NaClO_4$ cu concentraţia, 0,1 mol dm^{-3} sau Na_2SO_4; -log[H^+] = 4,5-9. Analizele de echilibru au demonstrat că: speciile neutre, $(Ni_2(mq)_4)_o$ şi $(Ni_3(mq)_6)_o$, sunt responsabile de extracţia din soluţiile de sulfat, iar speciile de ioni pereche $(Ni_3H(mq)_6\ ClO_4)_o$ şi $(Ni_2H_3(mq)_6\ ClO_4)_o$ predomină în soluţiile de perclorat. Structura dimeră $(Ni_2(mq)_4)_o$ este scindată stoichiometric în timpul formării aductului prin adăugarea 1,10-fenantrolinei, în timp ce este transformată în $(Ni(mq)_3)_o$ şi/sau $[Ni_2H_2(mq)_6]o$ la concentraţii mari de Hmq. Studiile cristalografice cu reze X au arătat că $[Ni_3(mq)_6].2C_2H_5OH$ şi $[Ni_3H(mq)_6]ClO_4.C_2H_5OH$ au structuri trimere arcuite discret şi că toţi atomii de Ni se menţin octaedric prin două arcuiri μ şi două μ_3 la atomii de oxigen ai grupărilor fenolat. În complexul $[Ni_2H_3(mq)_6]ClO_4$, fiecare atom de nichel este înconjurat de trei liganzi şi cele două octaedre sunt conectate prin trei legături de hidrogen. Toate cele trei structuri în stare solidă sunt discrete şi posibil să fie identice cu cele din solvenţi organici. În comparaţie cu 8-chinolinol, grupa metilică a Hmq face coordinarea celui de-al treilea ligand nefavorabilă, atât pentru speciile neutre cât şi pentru cele cu ioni pereche. Arcuirea atomilor de oxigen de la grupările fenolat, produce specii oligomere care se pot extrage.

YUCHI, A., ş.a., Bull.Chem.Soc.Jpn., **65**, nr.12, 1992, p.3362

D.B.

Chimia coordinării macrociclilor de tioeter-piridazină. Sinteză, studii structurale şi spectroscopice asupra complecşilor dinucleari ai cuprului (I) şi asupra complecşilor polinucleari ai cuprului (I) şi ai argintului (I) cu liganzi macrociclici de tetratiapiridazinofan. Se descrie prepararea şi proprietăţile macrociclului, tioeter-piridazină (L3, $C_{11}H_{16}N_2S_4$) ce conţine o subunitate de piridazină şi a complecşilor săi de Cu(II), Cu(I) şi Ag(I). Se potrivesc datele de susceptibilitate magnetică (5-300 K) ale complecşilor $[CuL3Cl_2]_2$ (I) şi $[CuL3Br_2]_2$ (II) cu expresia magnetizării lui Friedberg făcându-se apel la corecţia moleculară a cîmpului. Schimbul antiferomagnetic intradimer este slab (-2J<18cm^{-1}) şi schimbul intermediar chiar mai slab (-ZJ'< 0,3 cm^{-1}). Complecşii [CuL3Cl]x Z(III) şi $[AgL3ClO_4]_x$(V) se caracterizează prin cristalografie cu raze X. Compusul (III) cristalizează în sistemul triclinic, grupa spaţială P1 cu a =9,410(2), b = 10,291(2) şi c = 9,208(2) Å, α = 108,56(1), β = 91,82(2) şi γ = 68,04(1)°, V = 780,1(2)$Å^3$ şi Z = 2 (R = 0,035 şi R_w = 0,031 pentru 1856 reflexii). Ligandul acţionează ca o punte bidentată, S_2, între unităţile dinucleare Cu_2Cl_2, într-un polimer bicatenar. Compusul (V) cristalizează în sistemul monoclinic, grupa spaţială P21/n cu a = 9,382(4), b = 19,274(4) şi c = 10,190(3)Å, β = 106,35(3)°, V = 1768(1)$Å^3$ şi Z = 4 (R = 0,036 şi R_w = 0,029 pentru 1776 reflexii). Structura constă într-un strat bidimensional polimeric, ionii de argint pseudo-tetraedrici fiind legaţi între ei prin liganzii exo-bidentaţi, S_2 şi de percloraţii bidentaţi.

CHIEN, L., THOMPSON, L.K., BRIDSON, J.N., Can.J.Chem. ,**70**, nr.11, 1992, p. 2709

D.B.

INGINERIE CHIMICĂ

Calcularea cineticii de dezactivare a catalizatorului de silice-alumină datorită cocsului la deshidratarea 2-etil hexanolului. Cineticile de dezactivare a catalizatorului de silice-alumină datorită depunerii cocsului la deshidratarea 2-etil hexanolului, s-au studiat prin experimente, urmând succesiunea temperatură-timp într-un reactor izoterm integral, într-un echipament de reacţie automat. Metoda de analiză a datelor constă în rezolvarea simultană a bilanţului de masă pentru reactant şi a ecuaţiei cinetice de

dezactivare. Valabilitatea modelului cinetic calculat, care este unul separabil, de tipul Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson şi metoda experimentală de analiză a datelor se determină prin compararea rezultatelor de la simularea reactorului cu experimentele realizate în diferite condiţii de reacţie. Aplicarea acestei metode riguroase s-a comparat cu aplicarea, pentru acelaşi sistem de reacţie, a metodelor simplificate convenţional folosite în literatură pentru analizarea rezultatelor obţinute într-un reactor diferenţial sau integral. Rezultatele au determinat interes pentru metoda experimentală propusă şi pentru metoda de analiză a datelor care reduc experimentarea, conduc la rezultate reproductibile şi nu prezintă limitări determinate de metodele simplificate de tratare a datelor.

GAYUBO, ANA, G. ş.a., Ind.Eng.Chem.Res., **32**, nr.3, 1993, p. 458

D.B.

Cineticile reducerii catalitice selective a NO cu NH_3 în prezenţa Mn_2O_3-Wo_3/γ-Al_2O_3. Studiul cinetic al reducerii catalitice selective (SCR) a NO cu NH_3 în prezenţa Mn_2O_3-WO_3 suportat pe alumină (10,8%(gr.)Mn_2O_3 şi 6,8%(gr)WO_3 s-a realizat între 383 K şi 423 K la presiune atmosferică, în domeniul de concentraţii: pentru NO şi NH_3 de 100-2000 ppm, iar pentru O_2, 0,5-10% şi la un raport, W/F_{NO} = 220 - 17647 $kgsmol^{-1}$. Se propune un model cinetic pe baza prevederilor cu privire la mecanismul de reducere catalitică selectivă şi a datelor despre catalizatorii de oxid de mangan, folosind două tipuri diferite de centrii activi: unii pentru adsorbţia NH_3 şi alţii pentru adsorbţia NO şi O_2. Expresia vitezei de reacţie derivă din acest model şi poate descrie toate rezultatele cu o precizie a conversiei de 3%. S-a propus o adsorbţie a NO de tip Freundlich. Ordinul de reacţie aparent este de aproximativ 0,4 pentru NO şi O_2 şi de apoximativ 0 pentru NH_3. $4NO + 4NH_3 + O_2 = 4N_2 + 6H_2O$. Energia totală de activare este mai mică de 20-30 $KJmol^{-1}$ datorită condiţiilor izoterme în etapele de adsorbţie şi oxidare. Se aşteaptă ca modelul cinetic propus să formeze o bază corespunzătoare în vederea descrierii şi prevederii comportării catalizatorului în reducerea catalitică selectivă atât pentru sistemele aflate la temperatură joasă, cât şi pentru cele aflate la temperatură înaltă.

KAPTEIJN, F., ş.a., Ind.Eng.Chem.Res., **32**, nr.3, 1993, p. 445

D.B.

Reactoare în strat fix sferice la scară industrială: modelare şi optimizare. S-a utilizat programarea dinamică iterativă (IDP) a lui Luus (1990) pentru optimizarea producerii metanolului în reactoare sferice în cascadă. Sistemul de trei reactoare sferice s-a comparat cu reactorul tubular cu răcire exterioară, şi cu reactorul de tip răcitor. Reactoarele s-au modelat fiind considerate fie pseudoomogene, fie eterogene. Factorul de eficacitate, în modelul eterogen, s-a calculat ţinându-se seama de difuzia moleculară, de difuzia Knudsen şi de transportul de masă convectiv. Metoda IDP se compară cu metoda de programare convenţională, SOP şi cu metoda complexă a lui Box. Distribuţiile de catalizator în volum, optimizate pe baza modelelor pseudoomogene şi respectiv eterogene conduc la rezultate diferite.
Metoda IDP găseşte un optim global cu o probabilitate mare cu privire la condiţiile iniţiale. O combinare a metodelor IDP şi SOP furnizează o procedură de optimizare solidă care necesită timp de calcul minim. Reactoarele sunt construite pe baza cineticii lui Graaf şi a colaboratorilor săi (1990) care consideră că atât CO cât şi CO_2 reacţionează cu H_2 formând metanol în prezenţa unui catalizator de tipul Cu-ZnO/Al_2O_3. Se consideră că mecanismul este de tip Langmuir-Hinshelwood, că CO şi CO_2 se adsorb competitiv pe un anumit tip de centri activi, iar H_2 şi H_2O pe un alt tip de centri activi.
Funcţia obiectiv pentru optimizarea reactorului este volumul de catalizator minim, care produce o anumită cantitate de metanol. S-a ajuns la concluzia că într-o instalaţie, cu o capacitate de 10 000t/zi metanol, sunt necesare reactoare sferice cu diametrul de 6m. Datorită costurilor scăzute ale materialelor, aceste trei reactoare sferice sunt mai ieftine decât cele şapte reactoare tubulare care funcţionează în paralel pentru aceeaşi cantitate de metanol.

HARTIG, F., KEIL, F.J., Ind. Eng.Chem.Res., **32**, nr.3, 1993, p.424

D.B.

PETROCHIMIE

Cracarea în cataliză acidă a hidrocarburilor parafinice. Demonstrarea mecanismului prin intermediul ciclopentanului protonat prin experimentele de cracare catalitică. Rezultatele experimentale obţinute prin studierea cracării catalitice a normal parafinelor când sunt descrise în literatură, se interpretează pe baza mecanismului ce decurge prin intermediul ciclopentanului protonat.
Se arată că acest mecanism este capabil să explice creşterea puternică observată a vitezei de reacţie odată cu mărirea numărului de atomi de carbon a parafinelor normale mai mari de C_7 în cracarea catalitică. Se furnizează, de asemenea, o explicaţie pentru mai multe trăsături caracteristice în spectrul de produse obţinut, precum: absenţa virtuală a hidrocarburilor C_1 şi C_2 în urma cracării primare, gradul ridicat de ramificare a fracţiilor saturate în contrast cu structura predominant liniară a olefinelor uşoare şi formarea în cantităţi relativ mici a hidrocarburilor C_3 în comparaţie cu hidrocarburilor C_4 şi a celor omoloage mai mari de C_4

în condiţiile în care cracarea secundară este minimă. Deci, noul mecanism propus pentru cracarea în cataliză acidă a parafinelor ce decurge prin intermediul unui dialchilciclopropan protonat ca intermediar de reacţie, explică o serie de caracteristici ale cracării catalitice ce nu pot fi explicate prin teoria clasică ce susţine că mecanismul decurge prin intermediul carbocationilor în urma scindării în poziţia β şi care nu pot explica satisfăcător dependenţa capacităţii de cracare de lungimea lanţului hidrocarburii şi prevede tendinţe diferite cu privire la ramificarea lanţului şi la capacitatea de formare a olefinelor. Dacă apare cracarea secundară se vor obţine hidrocarburi între C_3 şi C_7.

SIE S., TIONG, Ind. Eng. Chem.Res., **32**, nr.3, 1993, p. 397

D.B.

Cracarea în cataliză acidă a parafinelor. Demonstrarea mecanismului ce decurge prin intermediul ciclopentanului protonat prin experimentele de hidrocracare/hidroizomerizare. Mecanismul cracării în cataliză acidă, care presupune ca intermediar un carbocation de tipul dialchilciclopropan protonat în locul carbonatului clasic, s-a propus în urma rezultatelor obţinute la hidrocracarea sau hidroizomerizarea normal parafinelor. Noul mecanism pare a fi capabil să explice mai multe caracteristici ale procesului de hidrocracare, ce nu pot fi explicate prin teoria clasică, precum absenţa virtuală a metanului şi etanului ca produşi de cracare, cantitatea relativ redusă de propan în comparaţie cu hidrocarburile mai mari, ramificarea fragmentelor de la cracare. Noul mecanism clarifică de ce capacitatea de cracare creşte atât de rapid cu creşterea numărului atomilor de carbon, la hidrocarburile superioare n-heptanului şi de ce n-hexanul şi hidrocarburile mai uşoare sunt dificil de cracat. Se oferă, de asemenea, o explicaţie pentru uşurinţa cu care se poate realiza cu selectivitate mare, izomerizarea C_5/C_6, în contrast cu dificultatea izomerizării C_{7+}, fără o cracare semnificativă. Analiza rezultatelor obţinute la hidroizomerizarea/hidrocracarea normal parafinelor s-au găsit şi alte corespondenţe între rezultatele experimentale şi prevederile noului mecanism printre care: producţia relativ scăzută de fragmente cu trei atomi de C de şi N-3, unde N este numărul atomilor de C ai parafinei alimentate, distribuţia aproape echimoleculară a fragmentelor cu număr de atomi de C intermediar, cu excepţia, când se foloseşte C_7 în alimentare; tendinţa n-C_7 este de a se scinda în cantităţi echimoleculare de propan şi izobutan, gradul mare de ramificare a fragmentelor obţinute prin hidrocracarea parafinelor; gradul extraordinar de mare al ramificării fracţiei cu (N-3) atomi de carbon; predominarea 2-metilalcanilor printre izomerii monoramificaţi, precum şi a 2,x-dimetilalcanilor printre izomerii diramificaţi obţinuţi la hidrocracare.

SIE S., TIONG, Ind.Eng.Chem.Res., **32**, nr.3, 1993, p. 403

D.B.

REVISTA DE CHIMIE

Redacţia: CHIMINFORM DATA S.A., Bucureşti, Calea Plevnei 139, sector VI, 77131, C.P. 12-202, telefon 637 25 93 sau 637 65 00 int 21,
cont virament 301.45.07.01, cont valută 472101600680, B.C. Română, filiala sector VI
cod fiscal 434344
Grafica: C. Gherase; corectura: Amelia Constantinescu
Editare computerizată : CHIMINFORM DATA S.A.

Abonamente şi comenzi din ţară şi străinătate se primesc pe adresa redacţiei

PREZENTAREA MANUSCRISULUI

Materialele se pot prezenta redacţiei spre publicare fie sub formă de articole, fie sub formă de scurte comunicări. Acestea din urmă se publică cu prioritate pe răspunderea autorilor, fără o prealabilă revizie tehnică. Nu se primesc spre publicare memorii sau rapoarte tehnice.

De asemenea, în Revista de Chimie nu se pot publica lucrări apărute în alte reviste din ţară sau străinătate. Prin apariţia unei lucrări, în revistă, dreptul de autor trece asupra revistei. Ca atare, această lucrare nu poate fi trimisă spre publicare, integral sau parţial, unei alte reviste de specialitate, decât cu autorizaţia colegiului de redacţie al Revistei de Chimie.

Manuscrisele se vor înainta redacţiei în două exemplare, bătute la maşină la două rânduri (31 rânduri x 65 semne = 2000 semne pe pagină), pe o singură faţă a hârtiei, cu paginile numerotate în continuare. Se vor evita corecturi de mână.

Volumul textului de articol să nu depăşească 13 pagini (fără figuri). Materialele pentru rubrica «Scurte comunicări" să nu depăşească trei pagini dactilografiate. Manuscrisele vor cuprinde:

1. *Titlul lucrării,* cât mai precis, din care să reiasă exact, concret şi complet, conţinutul lucrării.

2. *Prenumele, numele complet* al autorilor, specialitatea.

3. *Denumirea laboratorului sau a secţiei* din institutul sau întreprinderea în care s-a efectuat lucrarea.

4. *Textul lucrării.*

4.1. Redactarea lucrării să fie simplă, concisă şi clară; se vor evita repetări şi lungiri inutile cu material care nu este legat direct la subiect.

4.2. Structura articolului să fie astfel încât partea introductivă (de documentare) să fie distinctă de partea de contribuţie originală. Unde este cazul, această din urmă parte să fie subdivizată în: partea experimentală, interpretarea rezultatelor, partea de discuţie.

4.2.1. Partea introductivă va cuprinde, în mod clar şi concis, expunerea generală a problemei studiului propus; se vor evita consideraţiile generale sau repetarea unor fapte cunoscute. Ca dimensiune, partea introductivă să reprezinte cel mult a patra parte din volumul total al lucrării.

4.2.2. Partea experimentală va cuprinde expunerea lucrărilor efectuate, clar, simplu şi concis, în vederea posibilităţii reproducerii după datele prezentate. Se recomandă ca rezultatele experimentărilor să fie date fie sub formă de tabele, fie de diagrame, dar nu sub ambele forme.

4.2.3. Interpretarea sau discuţia rezultatelor lucrării se va face printr-o expunere purtată la un înalt nivel ştiinţific, ţinându-se seamă de lucrările literaturii de specialitate mondiale din acest domeniu.

4.2.4. Se recomandă ca la sfârşitul articolului să se introducă concluzii asupra lucrării.

4.3. Nomenclatura să fie corespunzătoare, clară şi univocă, să se conformeze cât mai exact regulilor pentru nomenclatura în chimie. În text este preferabil să se folosească numele substanţelor în loc de formule chimice (de exemplu, peroxid de benzoil în loc de $C_6H_5(COO)_2$); totuşi formulele tuturor substanţelor mai puţin binecunoscute trebuie prezentate cel puţin o dată în articol. Să se evite utilizarea de denumiri codificate sau prin litere ale compuşilor.

4.4. Digramele, figurile şi fotografiile vor fi denumite "figuri". Ele vor fi numerotate în continuare, cu cifre arabe, indicându-se la marginea manuscrisului, pentru fiecare figură, locul aproximativ unde trebuie să apară în text. Legendele figurilor se vor scrie pe o foaie separată. Referirile la figuri se vor face prin numere, nu prin cuvintele "mai sus" sau "mai jos". Numărul figurilor să fie cât mai redus posibil. Figurile se vor desena pe foi separate cât mai clar şi explicit. Fotografiile se vor preda sub formă de copii pozitive, şi nu clişee. Pe fiecare figură, pe verso, se vor indica titlul articolului şi numele autorului.

4.5. Tabelele vor fi numerotate în continuare cu cifre arabe. Fiecare tabel va avea un titlu. Dimensiunile tabelelor trebuie să corespundă formatului revistei. Unităţile folosite trebuie specificate explicit. Referirile la tabele se vor face după numere (ca la figuri).

4.6. Formulele care pot fi culese la tipărire vor fi bătute la maşină în text; cele care nu se pot culege tipografic şi deci necesită clişee, trebuie desenate pe foi separate, cât mai clar posibil, indicându-se în manuscris locul unde trebuie introdus clişeul respectiv.Referirile din text la formule se pot face prin numere romane scrise între paranteze rotunde.

4.7. Prescurtările şi unităţile de măsură se vor nota conform STAS-urilor în vigoare şi indicaţiilor date în anexă.

5. *Indicaţiile bibliografice* vor fi numerotate în continuare, în ordinea citării şi notate în text prin cifre corespunzătoare, în paranteze pătrate.

5.1. Citarea articolelor de revistă trebuie să cuprindă: numele tuturor autorilor cu iniţiala prenumelui (înaintea ultimului autor se va scrie: şi), titlul periodicului prescurtat (după ultima ediţie de la List of Periodicals Abstracted by Chemical Abstract), numărul volumului (tomului), în cifre arabe, subliniat, numărul de ordine al numărului periodicului, anul apariţiei şi pagina la care începe, precedată de prescurtarea p.

În cazul când referinţa nu a fost citată în original, se va indica după ea şi revista de referate care a fost consultată.

5.2. Citarea textelor din cărţi sau tratate trebuie să cuprindă: numele tuturor autorilor cu iniţiala prenumelui, titlul cărţii, numărul ediţiei în cifre arabe, numărul volumului (tomului) subliniat, editura, localitatea unde a fost editată cartea, anul apariţiei, pagina (sau paginile) la care se face referirea, precedată de prescurtarea p.

5.3. Citarea brevetelor trebuie să cuprindă: autorul sau firma, ţara şi numărul brevetului, data şi revista de referate.

6. *Un rezumat*, de 10-15 rânduri dactilografiate, al conţinutului, care va reflecta cât mai fidel, într-o formă concisă şi clară, scopul şi conţinutul lucrării, va fi predat pe o foaie separată (numai pentru articole).

7. *Numele, adresa şi numărul de telefon* al autorului articolului delegat să ducă discuţiile cu redacţia şi să semneze pentru "bun de tipar" vor fi indicate, de asemenea, pe o foaie separată.

Materialele destinate publicării vor fi trimise pe adresa: REVISTA DE CHIMIE, Calea Plevnei 139, telefon 6 37.25.93, Sect. 6, Bucureşti, C.P. 12-202, cod 77131.

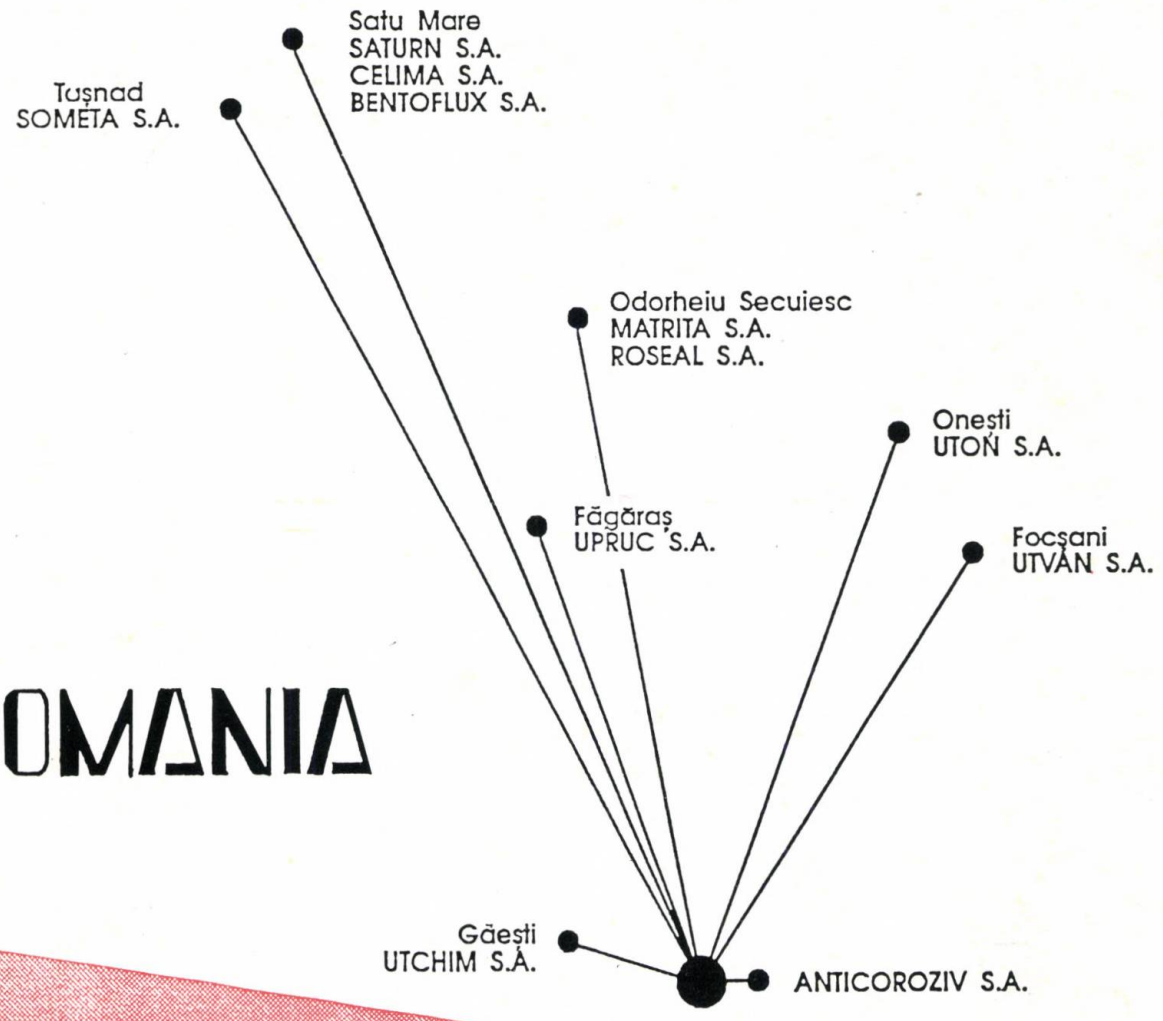
MŰSZAKI INFORMÁCIÓS KÖZPONTI KÖNYVTÁR 1983 ORSZÁGOS

SOMUC S.A.

SOCIETATEA COMERCIALĂ SOMUC S.A.

REGISTRUL COMERȚULUI J40/351/1991

Un grup de producători experimentați, asociați ai firmei SOMUC S.A. București, în producerea și desfacerea de utilaje și echipamente pentru industria chimică, petrochimică și alimentară, vă propune o gamă largă de servicii.
Punem la dispoziția dv. întregul ansamblu al posibilităților noastre.
Produsele noastre au fost solicitate și achiziționate în vederea realizării unor investiții în Germania, CSI, Mexic, Turcia, Egipt, Iran, Irak, Pakistan, China, Ceho-Slovacia, Bulgaria etc.
Oferta noastră cuprinde o gamă largă de produse executate atit în concepție proprie, cît și după documentații tehnice furnizate de beneficiar.



BUCUREȘTI - SOMUC S.A.
Bd. Th. Pallady nr. 313; sector 3; cod 74584
Telefon: 6305420 Fax: 3129075 Telex: 11607

PECO S.A.

Societăţile Comerciale" PECO" S.A. din întraga ţară desfăşoară o largă activitate de comercializare a PRODUSELOR PETROLIERE la INTERN prin depozite, prin tranzit şi staţii "PECO".

Societăţile Comerciale "PECO" S.A. oferă spre comercializare prin reţeaua proprie mărfuri şi produse de fabricaţie românească, din import sau preluate în consignaţie.

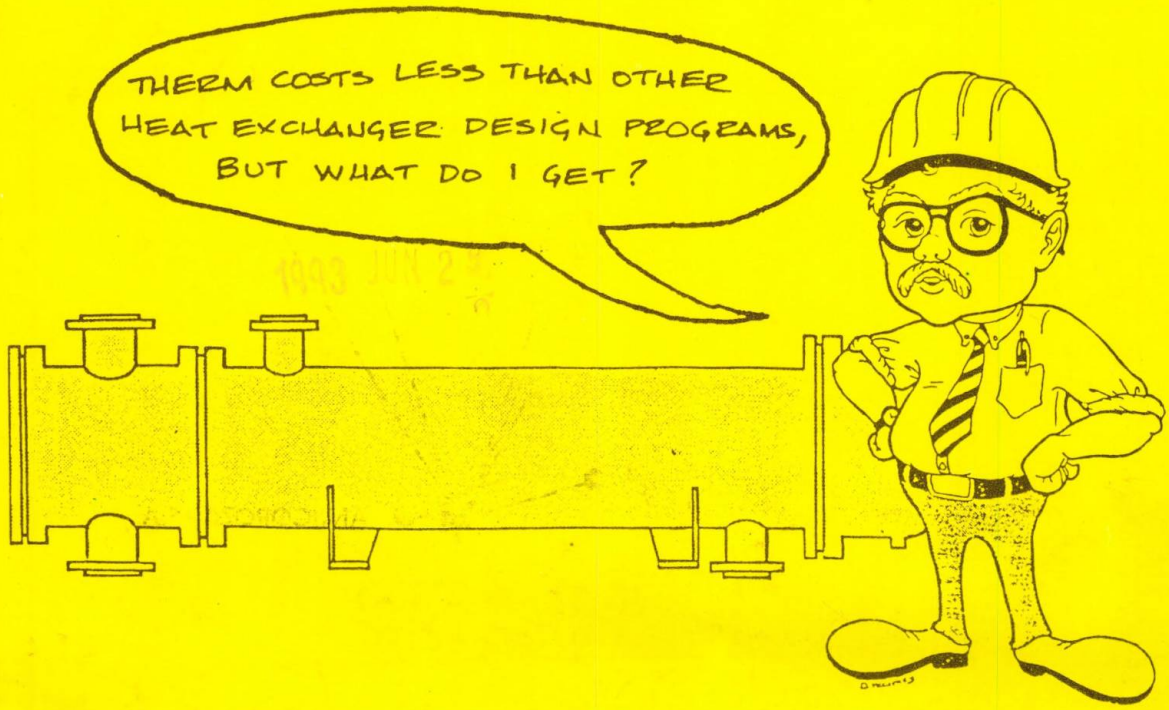
Societatea Comercială "TRANSPECO" S.A. oferă servicii de transport a produselor petroliere prin mijloace auto.

Societăţile Comerciale "PECO" S.A. efectuează diferite activităţi de servicii.

Societăţile Comerciale "PECO" S.A. sînt singurele societăţi autorizate să distribuie butelii (ambalaj) pentru aragaz.

Societăţile Comerciale "PECO" S.A. prin secţia proprie de Cercetare şi Proiectare precum şi prin Centrul de Calcul execută studii şi proiecte în domeniile:

- depozite şi staţii pentru distribuţia produselor petroliere;
- gospodării de carburanţi şi lubrefianţi;
- construcţii şi amenajări spaţii comerciale, camping, parcări;
- STE -uri pentru locaţii de gestiune;
- studii pentru vînzări de active;
- consultanţă şi asistenţă tehnică de specialitate.



E 1446

iunie 1993, vol 44
Chem. Abs.
RCBUAU 44(6) - 1993

CHIMIE
PETROCHIMIE
INGINERIE CHIMICA
BIOTEHNOLOGIE
UTILAJ CHIMIC
MARKETING - MANAGEMENT
RECENZII

6 '93

REVISTA DE CHIMIE

FONDATA IN ANUL 1949

PECO S.A.

Societăţile Comerciale" PECO" S.A. din întraga ţară desfăşoară o largă activitate de comercializare a PRODUSELOR PETROLIERE la INTERN prin depozite, prin tranzit şi staţii "PECO".

Societăţile Comerciale "PECO" S.A. oferă spre comercializare prin reţeaua proprie mărfuri şi produse de fabricaţie românească, din import sau preluate în consignaţie.

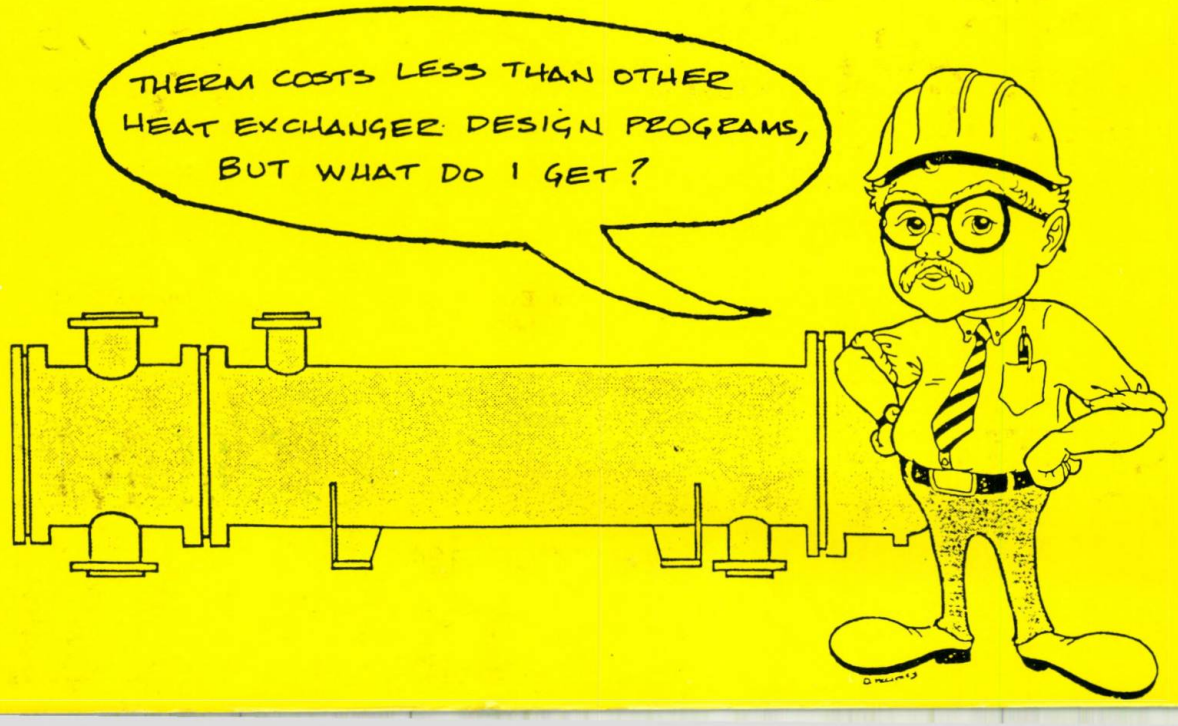
Societatea Comercială "TRANSPECO" S.A. oferă servicii de transport a produselor petroliere prin mijloace auto.

Societăţile Comerciale "PECO" S.A. efectuează diferite activităţi de servicii.

Societăţile Comerciale "PECO" S.A. sînt singurele societăţi autorizate să distribuie butelii (ambalaj) pentru aragaz.

Societăţile Comerciale "PECO" S.A. prin secţia proprie de Cercetare şi Proiectare precum şi prin Centrul de Calcul execută studii şi proiecte în domeniile:

- depozite şi staţii pentru distribuţia produselor petroliere;
- gospodării de carburanţi şi lubrefianţi;
- construcţii şi amenajări spaţii comerciale, camping, parcări;
- STE -uri pentru locaţii de gestiune;
- studii pentru vînzări de active;
- consultanţă şi asistenţă tehnică de specialitate.



E 1446

MINISTERUL INDUSTRIEI
Departamentul Industriei Chimice şi Petrochimice

MINISTERUL CERCETĂRII ŞI TEHNOLOGIEI

REVISTA DE CHIMIE

Bucureşti ◆ România

iunie 1993
vol. 44, pag. 511-598
Chem. Abs.:
RCBUAU 44(6) 511-598(1993)
ISSN 0034-7752

ORSZÁGOS MŰSZAKI INFORMÁCIÓS KÖZPONT ÉS KÖNYVTÁR 1883

COLEGIUL DE REDACŢIE

PETRU FILIP (preşedinte); MIRCEA TURTUREANU (vicepreşedinte)

ALEXANDRU T. BALABAN, FLORIN BADEA, EMIL G. BAIULESCU, GHEORGHE BRANIŞTE, MIRCEA GHEORGHIU, IONEL HAIDUC, VALERIU V. JINESCU, DUMITRU MARGHITA ADRIAN MĂGUREANU, MIHAI MĂRCEAN, MIHAI MOŢOIU, MIHAI PARASCHIV, OLIVIU POPA, IOAN PREJMEREANU, RODICA VÎLCU, RADU VLĂDEA, ION ZGÎIA, PAUL Gh. ZUGRĂVESCU

NELIA MIHĂILĂ (redactor şef); DOINA BARBOS (redactor de rubrică)

6

I. BOLOCAN, E.CUIBAN şi F.CUIBAN	515-520	Piroliza etanului şi propanului cu adaos de izoparafine
V.PĂRĂUŞANU, I.PONORAN, A.PREVENTZAS şi P.SÂRBU	521-524	Oxidarea fracţiunilor industriale de hidrocarburi C_4 la anhidridă maleică
E.BĂRBULESCU, C.G.CĂLIN, L.M.BĂLOIU şi G.STOICA	525-529	Sinteza şi caracterizarea unor săruri dicuaternare de amoniu
T.CONSTANTINESCU, D.O.POPESCU, E.TUDOR şi M.RADU	530-535	Obţinerea aldehidei siringice şi determinarea cromatografică a acesteia dintr-un extract natural
R.M.ION şi M.S.TĂTARU	536-539	Studiul spectrofotometric al reacţiei de fotodegradare a tetraarilporfinelor. I.Efectul metalului central
L.STOICA, R.CĂTUNEANU şi G.FILIP	540-545	Flotaţia speciilor Ba(Ra) SO_4 în scopul decontaminării soluţiilor reziduale impurificate cu Ra(II)
Ş.I.BLEJOIU, P.OSICEANU, N.STĂNICĂ, M.VASS, T.CIOROIANU şi V.VĂDEANU	546-551	Influenţa condiţiilor de precipitare asupra gradului de reducere a nichelului din catalizatorii de NiO - Al_2O_3
A.VASILE, A.POPA, M.CRUCEANU, A.BOLD şi E.POPOVICI	552-557	Schimb ionic pe zeoliţi sintetici NaX în prezenţă de substanţe tensioactive
O.FLOAREA şi I.PÂRJOL	558-562	Dimensionarea condensatoarelor verticale pentru amestecuri de vapori multicomponent
V.V.JINESCU şi C.C.TACĂ	563-567	Tendinţe în domeniul construcţiei de amestecătoare
SCURTE COMUNICARI		
N.IUTEŞ - PETRESCU, A. PLATON şi T.IUTEŞ - PETRESCU	568-570	Evoluţia parametrilor reologici ai unor reziduuri petroliere

Biotehnologie 571 • Brevete 524 • Conjunctură economică 583 • Cronică 569 • Documentare 592 • Informaţii tehnico-ştiinţifice 588 • Marketing-Management 576 • Recenzii 535,545,591 • Simpozioane, Congrese 587

CONTENTS

I. BOLOCAN, E.CUIBAN, F.CUIBAN
Pyrolysis of Ethane and Propane with Isoparaffins Additive 515

V.PĂRĂUŞANU, I.PONORAN, A.PREVENTZAS , P.SÂRBU
C_4- Hydrocarbons Industrial Cuts Oxidation to Maleic Anhydride 521

E.BĂRBULESCU, C.G.CĂLIN, L.M.BĂLOIU , G.STOICA
Synthesis and Characterization of Certain Diquaternary ammonium Salts 525

T.CONSTANTINESCU, D.O.POPESCU, E.TUDOR , M.RADU
Syringaldehyde Production and Its Chromatographic Determination from an Natural Extract 530

R.M.ION , M.S.TĂTARU
Spectrophotometric Study of the Tetraarylporhines Photodegradation Reaction. Central Metal Effect 536

L.STOICA, R.CĂTUNEANU , G.FILIP
Ba(Ra)SO_4 Species Flotation for the Decontamination of the Ra(II) - Impurified Residual Solutions 540

S.I.BLEJOIU, P.OSICEANU, N.STĂNICĂ, M.VASS, T.CIOROIANU , V.VĂDEANU
Precipitation Conditions Influence upon the Nickel Reduction Degree in the NiO-Al_2O_3 Catalysts 546

A.VASILE, A.POPA, M.CRUCEANU, A.BOLD , E.POPOVICI
Ionic Exchange on NaX Synthetic Zeolites in the Presence of Surfactants 552

O.FLOAREA , I.PÂRJOL
Sizing the Vertical Condensers Destined to Multicomponent Vapour Mixtures 558

V.V.JINESCU , C.C.TACĂ
Tendencies in the Mixers Construction 563

SHORT COMMUNICATIONS

N.IUTEŞ - PETRESCU, A. PLATON , T.IUTEŞ - PETRESCU
Petroleum Residues Rheological Parameters Evolution 568

The persons interested in getting in touch with the authors are invited to address to :
Revista de Chimie, R-77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr.139, C.P. 12-202, România

SOMMAIRE

I. BOLOCAN, E.CUIBAN, F.CUIBAN
Pyrolyse de l'éthane et du propane à addition d Isoparafines 515

V.PĂRĂUŞANU, I.PONORAN, A.PREVENTZAS , P.SÂRBU
Oxydation des fractions industrielles des hydrocarbures C_4 à l'anhydride maléique 521

E.BĂRBULESCU, C.G.CĂLIN, L.M.BĂLOIU , G.STOICA
Synthèse et caractérisation de quelque sels diquaternaires d'ammonium 525

T.CONSTANTINESCU, D.O.POPESCU, E.TUDOR şi M.RADU
Obtention de l'aldéhyde siringique et détermination chromatographique de celui-ci d'un extrait naturel 530

R.M.ION , M.S.TĂTARU
Etude spectrophotométrique de la réaction de photodégradation des tetraarylporfines. Effet du métal central 536

L.STOICA, R.CĂTUNEANU , G.FILIP
Flottation des espèces Ba(Ra)SO_4 dans le but de la décontamination des solutions résiduelles impurifiées par Ra(II) 540

S.I.BLEJOIU, P.OSICEANU, N.STĂNICĂ, M.VASS, T.CIOROIANU , V.VĂDEANU
Influence des conditions de précipitation sur le degré de réduction du nickel des catalyseurs NiO - Al_2O_3 546

A.VASILE, A.POPA, M.CRUCEANU, A.BOLD , E.POPOVICI
Echange ionique sur zeéolithès synthetiques NaX en présence des substances tensio-actives 552

O.FLOAREA , I.PÂRJOL
Dimensionnement des condensateus verticaux pour les mélanges de vapeurs multicomposants 558

V.V.JINESCU , C.C.TACĂ
Tendances au domaine de la construction des mélangeuses 563

BRÈVES COMMUNICATIONS

N.IUTEŞ - PETRESCU, A. PLATON , T.IUTEŞ - PETRESCU
Evolution des paramètres rhéologiques de quelques residus pétroliers 568

Les personnes désirantes se mettre en contact avec les auteurs sont invitées à s'addresser à:
Revista de Chimie, R-77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr.139, C.P. 12-202, România

INHALT

I. BOLOCAN, E.CUIBAN, F.CUIBAN
Pyrolyse des Äthans und des Propans mit Zusatz von Isoparaffinen 515

V.PĂRĂUŞANU, I.PONORAN, A.PREVENTZAS , P.SÂRBU
Oxydation der industriellen Kohlenwasserstoff - C_4- Fraktionen zur Erhaltung von Melinanhydrid 521

E.BĂRBULESCU, C.G.CĂLIN, L.M.BĂLOIU , G.STOICA
Synthese und Charakterisierung einiger quaternärer Ammoniumsalze 525

T.CONSTANTINESCU, D.O.POPESCU, E.TUDOR , M.RADU
Erhaltung des siringischen Aldehyds und dessen chromatographische Bestimmung in einem Naturstoffextrakt 530

R.M.ION , M.S.TĂTARU
Spektrophotometrisches Studium betreffend die Photodegradationsreaktion der Tetraarylporphyrine. Effekt des Zentralmetalls 536

L.STOICA, R.CĂTUNEANU , G.FILIP
Flotation der Ba(Ra)SO_4 - Spezies der Dekontamination der Abfallösungen welche mit Ra(11) verschmuzt wurden 540

S.I.BLEJOIU, P.OSICEANU, N.STĂNICĂ, M.VASS, T.CIOROIANU , V.VĂDEANU
Einfluss der Niedereschlagbedingungen auf den Reduktionsgrad des Nickels aus de NiO - Al_2O_3 - Katalysatoren 546

A.VASILE, A.POPA, M.CRUCEANU, A.BOLD , E.POPOVICI
Ionenwechsel auf syntetischen NaX Zeolithen in Anwesenheit von tensioaktiven Verbindungen 552

O.FLOAREA , I.PÂRJOL
Bemessung der vertikalen Kondensatoren für Multikomponent-Dampfgemische 558

V.V.JINESCU , C.C.TACĂ
Trends im Bereich der Herstellung von Mischern 563

KURZBERICHTE

N.IUTEŞ - PETRESCU, A. PLATON , T.IUTEŞ - PETRESCU
Verlauf der rheologischen Parameter welche für einige Erdölabfälle gültig sind 568

Zwecks Kontaktaufnahme mit den Verfassern , wenden Sie sich bitte an :
Revista de Chimie, R-77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr.139, C.P. 12-202, România

СОДЕРЖАНИЕ

И.БОЛОКАН,Е.КУЙБАН,Ф.КУЙБАН
Пиролиз этана и пропана с изопарафиновыми добавками 515

В.ПЭРЭУШАНУ,И.ПОНОРАН,А.ПРЕВЕНТЗАС,П.СЫРБУ
Окисление промышленных долей углеводородов C_4 у малеинового ангидрида 521

Е.БЭРБУЛЕСКУ,С.Г.КЭЛИН,Л.М.БЭЛОЮ,Г.СТОЙКА
Синтез и представление некоторых дичетвертичных аммонийных солей 525

Т.КОНСТАНТИНЕСКУ,Д.О.ПОПЕСКУ,Е.ТУДОР,М.РАДУ
Получение сирингового альдегида и его хроматографическое определение из натурального экстракта 530

Р.М.ИОН,М.С.ТЭТАРУ
Спектрофотометрическое исследование реакции фотодеградации тетраарилпорфинов.Эффект центрального металла 536

Л.СТОЙКА,Р.КЭТУНЯНУ,К.ФИЛИП
Флотация видов $Ba(Ra)SO_4$ с целью очистки остаточных растворов загрязнённые Ra(II) 540

С.И.БЛЕЖОЮ,П.ОСИЧЯНУ,Н.СТЭНИКЭ,М.ВАСС,Т.ЧЁРОЯНУ,В.ВЭДЯНУ
Влияние осаждающих условий на уровень восстановления никеля из катализаторов $N:O-Al_2O_3$ 546

А.ВАСИЛЕ,А.ПОПА,М.КРУЧЯНУ,А.БОЛД,Е.ПОПОВИЧ
Ионообмен на синтетических цеолитах NaX в присуствии поверхностноактивных веществ 552

О.ФЛОАРЯ,И.ПЫРЖОЛ
Определение размеров у вертикальных конденсаторов для смесей многокомпонентных паров 558

В.В.ЖИНЕСКУ,К.К.ТАКЭ
Направления в области строения смесителей 563

КРАТКИЕ СООбЩЕНИЯ

Н.ЮТЕШ-ПЕТРЕСКУ,А.ПЛАТОН,Т.ЮТЕШ-ПЕТРЕСКУ
Эволюция реологических параметров некоторых нефтяных остатков 568

Желающие вступить в переписку с авторами могут обращаться по следующему адресу : Revista de Chimie, R-77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12-202

ION BOLOCAN
EUGENIA CUIBAN
FLAVIAN CUIBAN

Piroliza etanului şi propanului cu adaos de izoparafine

C.Z.: 66.092

The addition of isooctane and liquid isoparaffinic fractions in small quantities (3 %) induces the conversion increase of ethane and propane at moderate temperatures (750-800^{0}C), effect which is reduced when these temperatures are higher. The rate constants are higher for copyrolysis in comparison with those values obtained in singular pyrolysis of ethane and propane.

The decrease of yield in ethylene and the increase of yields in propylene and butenes, without affecting the yield in butadiene, is due to the higher potential in propylene of isoparaffins. The promoting effect of isoalkanes on pyrolysis is explained by the interference of the reactive species H· and CH_3· which are consumed especially for the olefines decompsition (H·) and for the radical chain propagation (CH_3·).

Comportarea alcanilor în procesul de piroliză depinde de stabilitatea lor termică care se modifică cu mărimea moleculei şi ramificarea catenei. Alcanii ramificaţi se descompun cu viteză iniţială mai mare comparativ cu alcanii liniari îndeosebi datorită valorilor mai scăzute ale energiei de disociere a legăturilor covalente formate cu atomi de carbon terţiari. Principalii produşi gazoşi ai descompunerii izoalcanilor sunt metanul, propena şi izobutena în timp ce cantitatea de etenă este mai redusă şi ea se formează îndeosebi în reacţiile de descompunere a produşilor de reacţie. Apariţia propenei şi izobutenei are ca efect micşorarea vitezei globale de descompunere a izoalcanilor datorită fenomenului de "autoinhibare" care se produce prin intermediul radicalilor de tip alilic [1]. Ca urmare se evită utilizarea izoalcanilor ca materii prime pentru piroliză deşi aceştia sunt prezenţi în proporţii însemnate în fracţiunile petroliere.

Reactoarele industriale sunt proiectate de obicei pentru piroliza separată a hidrocarburilor gazoase şi lichide fapt care asigură atât obţinerea de randamente maxime în olefine inferioare cât şi cicluri mai lungi de funcţionare a serpentinelor între două decocsări. Instalaţiile de piroliză sunt, însă, confruntate în prezent cu un deficit mare de materii prime, ceea ce face ca serpentinele să fie alimentate frecvent cu amestecuri de compoziţii diferite, comparativ cu cele prevăzute în proiect. Copiroliza hidrocarburilor cu mase moleculare diferite, la aceeaşi severitate de cracare, duce la amplificarea reacţiilor secundare de descompunere a olefinelor primare cu depunere de cocs. Dacă se reduce temperatura de piroliză pentru a se preveni cocsarea se obţin conversii scăzute la care randamentele în olefine inferioare devin neinteresante practic. Ca urmare, se practică şi pentru amestecuri de hidrocarburi, piroliza la temperaturi ridicate, fapt care asigură randamente de etenă convenabile crescând, însă, concomitent cheltuielile de exploatare şi întreţinere. O alternativă prin care se poate mări conversia fără creşterea temperaturii de reacţie o reprezintă piroliza în prezenţa promotorilor. Alegerea promotorilor este dictată atât de costul acestora cât şi de dificultatea separării unor compuşi care rezultă din descompunerea lor fapt pentru care utilizarea unor hidrocarburi ca promotori pare cea mai convenabilă. Astfel în lucrarea [2] s-a evidenţiat efectul promotor al *n*-parafinelor asupra descompunerii etanului şi propanului.

Dr.ing. ION BOLOCAN, ing. EUGENIA CUIBAN şi prof.dr.ing. FLAVIAN CUIBAN, Universitatea din Ploieşti. Facultatea de Tehnologia Petrolului şi Petrochimie

Tabelul 1

CARACTERISTICILE RAFINATULUI DE REFORMARE CATALITICĂ

d_4^{20}	M	Interval de distilare, ^0C	Compoziţie, % g		
			parafine	izoparafine	aromatice
0,671	96	62-151	35,52	52,20	12,28

În acest studiu se examinează măsura în care cantităţi mici de izoparafine lichide influenţează descompunerea etanului şi propanului, dependent de temperatură şi timpul de reacţie. În acest scop s-a experimentat atât influenţa unei fracţiuni izoparafinice de provenienţă industrială cât şi influenţa izooctanului care a fost selecţionat ca model pentru descompunerea hidrocarburilor cu structură ramificată.

Condiţii experimentale şi prelucrarea datelor

S-a efectuat în laborator piroliza etanului şi propanului cu adaos de 3% vol. 2,2,4-trimetilpentan, precum şi piroliza etanului şi propanului cu adaos de 3% vol. fracţiune izoparafinică lichidă de provenienţă industrială. Etanul, propanul şi izooctanul au avut grade de puritate de 99,45 ; 99,30 respectiv 100 %. Caracteristicile fracţiunii izoparafinice utilizate ca adaos sunt prezentate în tabelul 1. S-a experimentat o fracţiune uşoară de rafinat obţinută în mod curent la instalaţia de reformare catalitică a benzinelor, după extracţia hidrocarburilor aromatice cu dietilenglicol.

Experimentările s-au efectuat în sistem dinamic, la presiune atmosferică, într-un reactor de cuarţ descris în lucrarea [3]. Domeniul de temperatură investigat a fost cuprins între 750-825^{0}C, iar timpul de reacţie între 0,1 - 1,4 s. Produşii de reacţie au fost analizaţi gaz-cromatografic. Hidrocarburile C_2 - C_4 s-au separat pe o coloană de alumină activă cu o lungime de 4m şi diametrul interior de 4mm, iar metanul şi hidrogenul pe o coloană de cărbune activ cu lungimea de 2m şi diametrul interior de 4mm. Conversia şi randamentele au fost calculate folosind bilanţul pe atomi de carbon.

$$X = \frac{\text{gr.C din materia primă transformată}}{\text{gr.C din materia primă alimentată}} \cdot 100$$

$$\eta_i = \frac{\text{gr.C din materia primă transformată în prod."}i\text{"}}{\text{gr.C din materia primă alimentată}} \cdot 100$$

Constanta de viteză de ordinul 1 s-a calculat cu relaţia :

$$k = \frac{1}{\tau}\left(2 \ln \frac{1}{1 - X} - X\right)$$

Piroliza etanului cu adaos de izooctan

Adaosul de izooctan determină creşterea conversiei etanului pe tot domeniul de temperatură şi timp de reacţie investigat (fig.1).

Influenţa izooctanului este mai pronunţată la temperatura de 750^{0}C în timp ce pentru temperaturile de 800 şi 825^{0}C conversia etanului se măreşte, mai accentuat la timpi scurţi de reacţie. Astfel la temperatura de 800^{0}C, conversia creşte cu aproximativ 10 % pentru o valoare a timpului de reacţie de 0,3 s şi cu numai 5 % la timpul de 0,7 s.

În prezenţa izooctanului randamentul în etenă scade cu circa 7% pe tot domeniul de conversie investigat (fig.2) în timp ce randamentul în propenă creşte de aproximativ 3 ori (fig.3).

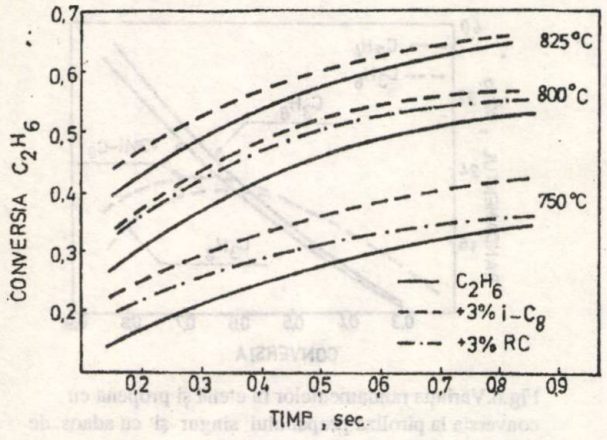


Fig.1.Variaţia conversiei etanului cu timpul de reacţie la piroliza etanului singur şi cu adaos de 3 % izoparafine (izooctan şi rafinat RC).

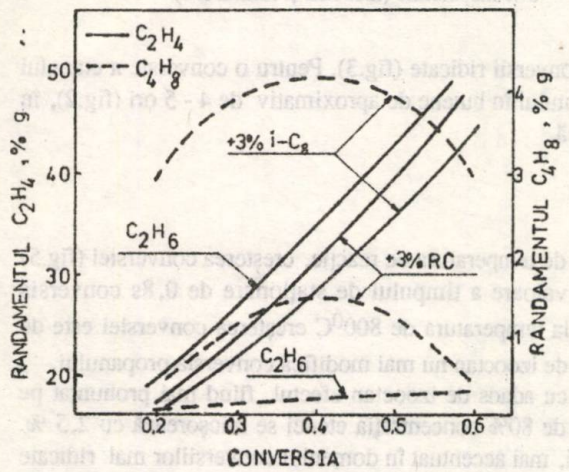


Fig.2.Variaţia randamentelor în etenă şi butene cu conversia la piroliza etanului singur şi cu adaos de 3 % izoparafine (izooctan şi rafinat RC).

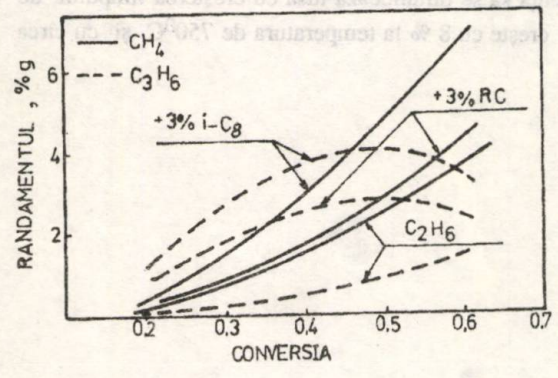


Fig.3.Variaţia randamentelor în metan şi propenă cu conversia la piroliza etanului singur şi cu adaos de 3 % izoparafine (izooctan şi rafinat RC).

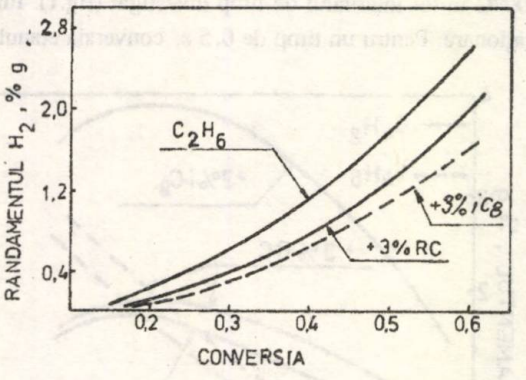


Fig.4.Variaţia randamentului în hidrogen cu conversia la piroliza etanului singur şi cu adaos de 5 % izoparafine (izooctan şi rafinat RC).

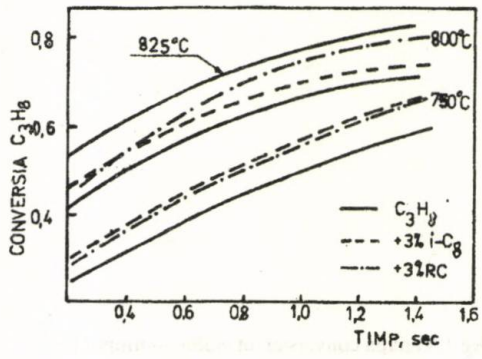


Fig.5.Variaţia conversiei propanului cu timpul de reacţie la piroliza propanului singur şi cu adaos de 3 % izoparafine (izooctan şi rafinat RC)

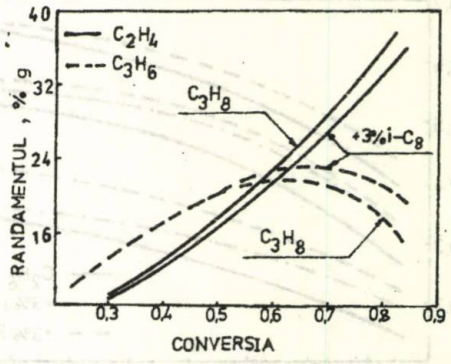


Fig.6.Variaţia randamentelor în etenă şi propenă cu conversia la piroliza propanului singur şi cu adaos de 3 % izoparafine (izooctan şi rafinat RC)

Randamentul în metan se măreşte mai pronunţat la conversii ridicate (fig.3). Pentru o conversie a etanului de 50% adaosul de izooctan duce la creşterea randamentului în butene de aproximativ de 4 - 5 ori (fig.2), în timp ce randamentul în butadienă practic nu se modifică.

Piroliza propanului cu adaos de izooctan

Influenţa izooctanului este dependentă şi în acest caz de temperatura de reacţie, creşterea conversiei (fig.5) fiind mai pronunţată la temperaturi joase. Pentru o valoare a timpului de staţionare de 0,8s conversia propanului se măreşte cu 6,5 % la 750^{0}C în timp ce la temperatura de 800^{0}C creşterea conversiei este de numai 3,5 %. La temperaturi ridicate (825^{0}C) adaosul de izooctan nu mai modifică conversia propanului.

Randamentul de etenă scade la piroliza propanului cu adaos de izooctan efectul fiind mai pronunţat pe măsura creşterii conversiei (fig.6). Pentru o conversie de 80% concentraţia etenei se micşorează cu 2,5 %. Randamentul în propenă creşte în prezenţa izooctanului, mai accentuat în domeniul conversiilor mai ridicate (fig.6), în timp ce randamentul în butene se măreşte pe tot domeniul de conversie investigat (fig.7). Randamentul în butadienă nu se modifică semnificativ.

Piroliza etanului cu adaos de rafinat de reformare catalitică

Adaosul de fracţiune lichidă determină creşterea conversiei etanului pentru temperaturile de 750 şi 800^{0}C în tot intervalul de timp investigat (fig.1). Influenţa sa se diminuează însă cu creşterea timpului de staţionare. Pentru un timp de 0,5 s, conversia etanului creşte cu 8 % la temperatura de 750^{0}C şi cu circa

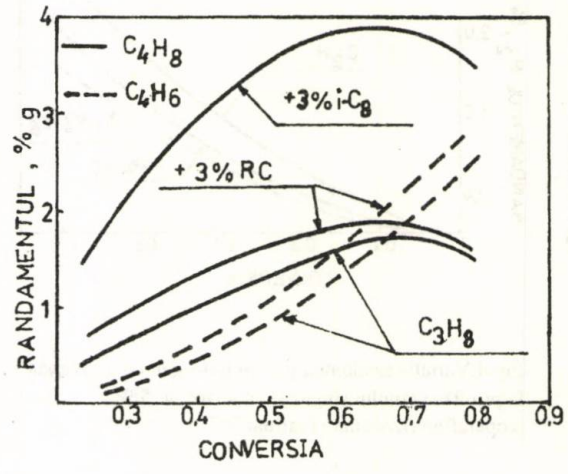


Fig.7.Variaţia randamentelor în butene şi butadienă cu conversia la piroliza propanului singur şi cu adaos de 3 % izoparafine (izooctan şi rafinat RC).

6% pentru 800^{0}C. În condiţii de reacţie mai severe (825^{0}C) adaosul de rafinat nu modifică conversia etanului. Din examinarea variaţiei randamentelor cu conversia obţinute la piroliza etanului cu adaos de rafinat se constată următoarele :

- randamentul de hidrogen scade, în timp ce randamentul de metan creşte, mai pronunţat la conversii mai mari (fig.3 şi 4) ;
- randamentul de etenă scade cu aproximativ 2 % pe tot domeniul de conversie (fig.2) ;
- randamentele în propenă şi butene (fig.2 şi 3) cresc având maxime ;
- randamentul în butadienă nu se modifică semnificativ.

Piroliza propanului cu adaos de rafinat de reformare catalitică

Din figura 5 se observă destul de net efectul favorabil al fracţiunii lichide asupra conversiei pentru temperaturile de 750 şi 800^{0}C, efect care la 825^{0}C practic se anulează. Influenţa promotoare a rafinatului se măreşte cu creşterea timpului de staţionare fiind mai pronunţată la temperatura de 800^{0}C faţă de 750^{0}C. Pentru o valoare a timpului de 0,8s, conversia propanului creşte cu 11,5 % la 800^{0}C şi respectiv 3 % la temperatura de 750^{0}C.

Adaosul de rafinat influenţează într-o mică măsură distribuţia principalilor produşi. Randamentele de etenă, propenă, hidrogen şi metan nu se modifică pe tot domeniul de conversie, în timp ce randamentele de butene şi butadienă marchează numai uşoare creşteri (fig.7).

Interpretarea rezultatelor

Din datele prezentate rezultă în mod concludent că adaosul de izoparafine superioare are un efect promotor global asupra pirolizei etanului şi propanului şi nu se observă fenomene de inhibare. În concordanţă cu aceste observaţii, constantele de viteză calculate cu relaţia cinetică de ordinul 1 sunt mai mari la copiroliză faţă de valorile obţinute la piroliza singulară a etanului şi propanului (fig.8 şi 9), cu excepţia descompunerii propanului la 825^{0}C pentru care constantele sunt egale cu valorile obţinute la copiroliză, pe tot intervalul de conversie investigat.

Principalii purtători de lanţ la piroliza etanului sunt atomii de hidrogen comparativ cu descompunerea propanului unde iniţierea şi propagarea lanţului de reacţie are loc deopotrivă prin radicali metil şi atomi de hidrogen. Efectul promotor este datorat descompunerii prioritare a izoparafinelor şi iniţierea prin speciile reactive rezultate a descompunerii etanului şi propanului. Prin ruperea legăturilor C- C din izoparafine se formează radicali scindabili preponderent până la radicali metil şi în mai mică măsură scindabili până la

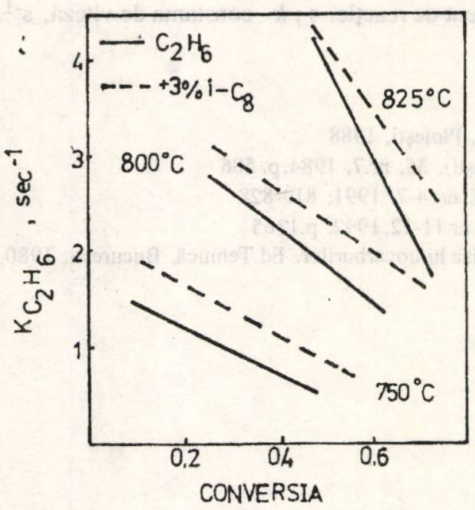


Fig.8.Variaţia constantei de viteză cu conversia la piroliza etanului singur şi cu adaos de 3 % izooctan.

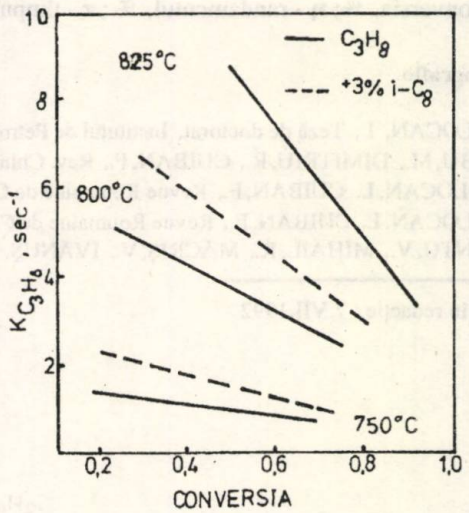


Fig.9.Variaţia constantei de viteză cu conversia la piroliza propanului singur şi cu adaos de 3 % izooctan.

atomi de hidrogen. Ca urmare, în ansamblul purtătorilor de lanţ o contribuţie mai mare o are radicalul metil explicând astfel efectul promotor care este mai accentuat în zona temperaturilor moderate şi creşterea randamentelor de metan la copiroliza cu izoparafine. La temperaturi ridicate când din descompunerea etanului, propanului şi a izoparafinelor apar şi atomi de hidrogen, ei se consumă în mai mare măsură pentru descompunerea olefinelor formate în etapele primare decât pentru iniţierea descompunerii alcanilor [4]. Acest fapt este sesizabil îndeosebi în cazul copirolizei etanului cu izoparafine datorită potenţialului mai ridicat al etanului în atomi de hidrogen. În acest sens pledează scăderea randamentelor de hidrogen şi propenă la piroliza etanului în condiţii mai severe evidenţiind participarea lor la reacţii secundare de descompunere. Atenuarea efectului promotor al izoparafinelor în domeniul temperaturilor ridicate este deci rezultatul cumulat al efectului inhibator exercitat de propenă cu efectul promotor datorat speciilor generate din descompunerea hidrocarburilor superioare.

Faptul că nu s-a observat un efect inhibitor al izoparafinelor asupra pirolizei etanului denotă totodată că o parte din precursorii propenei rezultaţi din descompunerea izoparafinelor participă preferenţial în condiţii de copiroliză la alte reacţii decât formarea propenei. Studiile anterioare [1] evidenţiază că piroliza etanului este inhibată în mod cert de propena introdusă în alimentarea reactorului de piroliză. În lumina acestor date rezultă în mod concludent că izoparafinele superioare cu potenţial ridicat de propenă, în cantităţi mici, nu inhibă ci promotează piroliza etanului şi propanului în mod asemănător cu n-parafinele superioare. De altfel randamentele în etenă şi propenă nu s-au modificat semnificativ la piroliza propanului cu izoparafine. Faptul că distribuţia produşilor sub influenţa izoparafinelor se modifică în mai mare măsură, la piroliza etanului comparativ cu piroliza propanului demonstrează că influenţa reciprocă a hidrocarburilor la piroliza în amestec se datorează în principal diferenţei în concentraţiile radicalilor purtători de lanţ, faţă de cei care se formează la piroliza separată a componentelor amestecului.

Concluzii

- Piroliza etanului şi propanului este promotată la temperaturi moderate de adaosul de izooctan şi izoparafine provenite de la reformare catalitică, datorită interferenţei speciilor reactive $H\cdot$ şi $CH_3\cdot$ generate din descompunerea izoalcanilor. Efectul este contracarat la temperaturi mai mari datorită potenţialului ridicat în propenă al izoparafinelor
- Fracţiunile lichide izoparafinice pot fi dirijate în cantităţi limitate la alimentarea cuptoarelor de piroliza etanului şi propanului în perioadele deficitare în materii prime gazoase fără a afecta productivitatea instalaţiei şi randamentul de etenă.

Notaţii

X - conversia, %; η - randamentul, % ; τ - timpul echivalent de reacţie, s ; k - constanta de viteză, s^{-1}.

Bibliografie

1.BOLOCAN, I., Teză de doctorat, Institutul de Petrol şi Gaze, Ploieşti, 1988
2.ALBU, M., DIMITRIU, R., CUIBAN, F., Rev. Chim., (Bucureşti), **35**, nr.7, 1984, p. 586
3. BOLOCAN, I., CUIBAN, F., Revue Roumaine de Chimie, **36**, nr. 4-7, 1991, 819-828
4.BOLOCAN, I., CUIBAN, F., Revue Roumaine de Chimie, **37**, nr.11-12, 1992, p.1365
5.VÂNTU, V., MIHAIL, R., MĂCRIŞ, V., IVĂNUŞ, G., Piroliza hidrocarburilor. Ed.Tehnică, Bucureşti, 1980.

Intrat în redacţie : 7.VII.1992

VICTOR PĂRĂUŞANU
ILEANA PONORAN
ATHANASSIOS PREVENTZAS
PETRUŢA SÂRBU

Oxidarea fracţiunilor industriale de hidrocarburi C_4 la anhidridă maleică

C.Z.: 66.094.3

The paper presents some experimental data obtained following the selective oxidation of the C_4 from the hydrocarbons pyrolisis and the catalytic cracking on two different catalytic systems. The study is important for the improvement of the maleic anhydride manufacturing process.

Hidrocarburile C_4 constituie una dintre cele mai importante surse de materii prime pentru industria de carburanţi şi petrochimie.

Fracţiunile C_4 industriale sunt de cele mai multe ori amestecuri complexe de parafine, olefine şi diene. In unele procese conduse la temperaturi ridicate, cum este cazul la piroliza cu vapori de apă a hidrocarburilor , în scopul fabricării etenei, fracţiunea C_4 conţine şi acetilene C_4.

Numai fracţiunea C_4 separată din gazele de la sondele petroliere conţine preponderent un singur component *n* -butan, toate celelalte surse fiind constituite din amestecuri mai mult sau mai puţin complexe de hidrocarburi C_4. Ca o remarcă generală se poate sublinia că în procesele de prelucrare termică a hidrocarburilor rezultă fracţiuni C_4 în care predomină olefinele şi dienele. Astfel de procese sunt : reducerea de viscozitate, cracarea termică, cocsarea întârziată şi piroliza.

Disponibilul ridicat de hidrocarburi C_4 explică eforturile de cercetare - dezvoltare depuse pe plan mondial pentru valorificarea eficientă a acestora. Gazele lichefiate provenite de la exploatările petroliere devin tot mai mult materii prime de bază pentru piroliza hidrocarburilor, în timp ce extracţia butadienei din fracţiunile C_4 rezultate în procesul de piroliză au înlocuit aproape în întregime alte surse de fabricare a butadienei, cel mai important monomer pentru fabricarea cauciucurilor sintetice [1,2].

Printre alte utilizări se menţionează fabricarea metil-terţiar-butil-eterului, izoprenului, metil-etil-cetonei, butil-fenolilor, metacrilatului de metil şi în ultimii ani ca materie primă pentru fabricarea hidrocarburilor aromatice.

Deşi oxidarea hidrocarburilor C_4 la anhidridă maleică pare un proces simplu, analiza în detaliu a acestor reacţii indică un mare număr de căi posibile. Este deci de aşteptat ca mersul reacţiei să fie determinat în mare măsură de catalizatorul utilizat.

Din punct de vedere practic, datele de literatură arată că în prezent oricare din hidrocarburile C_4 poate fi transformată în anhidridă maleică cu randamente care depăşesc 90 kg anhidridă maleică/100 kg hidrocarbură C_4, ceea ce depăşeşte performanţele obţinute prin oxidarea benzenului astfel încât procedeul din hidrocarburi C_4 apare deosebit de atractiv.

Utilizînd fracţiunile C_4 de la instalaţiile de piroliză şi catalizator pe bază de oxizi de vanadiu şi molibden promotaţi, în condiţii optimizate pe baza unui model statistic, s-au obţinut randamente de 54,4 kg anhidridă maleică/kg fracţiune C_4 [3].

Este de subliniat că randamentul maxim teoretic, pe baza stoichimetriei reacţiei de oxidare a hidrocarburilor C_4 este de 174 kg anhidridă maleică/kg hidrocarbură C_4, deci posibilităţile de perfecţionare sunt foarte mari.

Prof.dr.ing. VICTOR PĂRĂUŞANU, conf.dr.ing. ILEANA PONORAN şi ing. PETRUŢA SÂRBU, Academia de Studii Economice - Bucureşti. Ing. ATHANASSIOS PREVENTZAS, Institutul Politehnic - Bucureşti

Datele prezentate justifică abordarea studiilor de oxidare a hidrocarburilor C_4, pe sisteme catalitice diferite atât sub aspect teoretic cât şi practic pe linia modernizării instalaţiilor petrochimice, deoarece din datele de prognoză rezultă că până în anul 1995 peste 75% din anhidrida maleică, ce se va produce în lume, va fi obţinută din hidrocarburi C_4.

Partea experimentală

Pe baza datelor de literatură şi a celor obţinute în unele studii de laborator [4,5], fracţiunea C_4 de la piroliză, care conţine cantităţi mari de 1,3- butadienă a fost oxidată pe catalizatorul V_2O_5 - MoO_3, iar fracţiunea C_4 de la cracarea catalitică , fără conţinut de butadienă a fost oxidată pe catalizatorul V_2O_5 - P_2O_5.

S-a lucrat cu viteze spaţiale de 2000 h şi temperaturi de 350-490 ^oC. In procesul de oxidare au fost utilizate fracţiuni industriale C_4 obţinute de la Combinatul Petrochimic Brazi cu compoziţiile prezentate în tabelul 1.

Procesele de oxidare s-au studiat într-un reactor de laborator cu strat fix de catalizator, de tip tubular, cu curgere continuă. Produşii de reacţie au fost analizaţi prin metode chimice şi cromatografice.

Rezultatele experimentale obţinute sunt prezentate în tabelul 2. Datele primare din tabel au fost prelucrate prin calcul şi randamentele în produse au fost exprimate în procente molare şi reprezentate grafic în figurile 1 şi 2.

Tabelul 1

COMPOZIŢIA FRACŢIUNEI C_4 DE PROVENIENŢĂ INDUSTRIALĂ, %

Componenţi	Fracţiunea C_4 de la piroliză	Fracţiunea C_4 de la cracarea catalitică
Etan + Etilenă	0,12	-
Propan	-	0,25
Propenă	0,48	0,20
Izo -Butan	3,65	7,36
n - Butan	-	38,54
1 - Butenă }	24,20	1,03
Izo -Butenă }		
trans - 2-Butenă	5,70	31,45
cis - Butenă	3,75	17,15
1,3 - Butadienă	60,80	-
Hidrocarburi C_5	1,30	-

Tabelul 2

OXIDAREA FRACŢIUNILOR C_4 INDUSTRIALE

(Viteza spaţială 2000 H^{-1} şi concentraţia hidrocarburii în aer 2% mol)

A. Fracţinuea C_4 de la piroliză (catalizator) V_2O_5 - MoO_3

Temperatura, ^oC	Fracţia C_4 g/h	Randament produse de reacţie g/h anhidridă	CO	CO_2	acizi alifatici	Fracţiunea C_4 nereacţionată, %
350	6,2	1,73	0,25	0,71	0,60	64,1
375	6,1	2,17	0,26	1,13	1,45	60,0
400	6,3	3,20	0,47	1,91	2,07	40,8
425	6,0	3,53	0,70	2,37	2,37	28,5
450	6,2	3,78	1,19	3,33	2,37	19,1
475	6,3	3,92	1,75	4,63	2,01	10,5

B. Fracţiunea C_4 de la cracare(catalizator V_2O_5 - P_2O_5

350	6,1	4,21	0,94	2,78	0,63	29,63
375	6,0	4,67	0,98	2,83	2,17	11,9
400	6,3	5,13	1,46	3,23	2,09	7,9
425	6,2	5,12	1,56	3,61	1,92	2,8
450	6,3	5,09	2,01	4,22	1,43	1,4
475	6,1	4,78	2,53	4,66	0,76	0,4
490	6,2	4,76	3,08	5,38	0,09	0,1

Rezultate şi discuţii

Din analiza datelor prezentate rezultă în primul rând că produsele obţinute reprezintă în general peste 98% din materia primă alimentată, de unde se poate trage concluzia că proporţia altor produşi secundari este neînsemnată.

In fracţiunea de acizi alifatici , analizată în fiecare experienţă, predominant este acidul acetic, astfel că exprimarea acestei fracţiuni în acid acetic nu modifică sensibil bilanţul global al produşilor de reacţie.

Mai mult, acesta reprezintă şi media moleculară între acidul formic şi acidul propionic. Acest mod de exprimare a permis verificarea corectitudinii analizei cromatografice prin titrare directă a acidităţii, după scăderea acidului maleic, dozat gravimetric, prin precipitare ca sare de bariu.

Curbele din figura 1 reprezintă datele obţinute la oxidarea fracţiunii C_4 de la piroliză, pe catalizatorul V_2O_5 - MoO_3. Se constată că randamentul în anhidridă maleică creşte brusc în intervalul de temperatură cuprins între 350° - 425° C de la 5% mol la aproximativ 35% mol după care rămâne constant până la temperaturi de 475°C. In acelaşi interval de temperaturi, oxizii de carbon cresc continuu ajungând la 16 şi 24% mol pentru oxidul de carbon , respectiv dioxidul de carbon. Acizii alifatici trec printr-un maxim de aproximativ 19% mol la 425°C. Conversia globală a fracţiunii C_4 la 475°C este de peste 90%.

O conversie a fracţiunii C_4 la anhidrida maleică de 35% mol reprezintă un randament de 60 kg anhidridă maleică/100 kg fracţiune C_4 . Acest randament este mai scăzut decât cel obţinut la oxidarea benzenului, care în instalaţiile moderne ajunge la 86 kg anhidridă maleică / 100 kg benzen.

Dacă se ia în considerare şi valoarea ridicată pe care o reprezintă butadiena conţinută , rezultă că un procedeu industrial de fabricare a anhidridei maleice prin oxidarea fracţiunii C_4 de la piroliză nu prezintă interes economic deosebit. Mai atractiv devine un procedeu în care în prima etapă se extrage butadiena iar fracţiunea C_4 rămasă, cu compoziţie similară cu a fracţiunilor C_4 rezultate la cracare catalitică, este în continuare oxidată, pe catalizatorul V_2O_5 - P_2O_5.

In figura 2, sunt prezentate grafic rezultatele obţinute la oxidarea fracţiunii C_4 de la cracare catalitică, care conţine în principal *n*-butan şi *n*-butene în proporţii aproape egale. Analiza curbelor din figură arată că transformarea fracţiunii C_4 în anhidridă maleică, în intervalul de temperatură studiat cuprins între

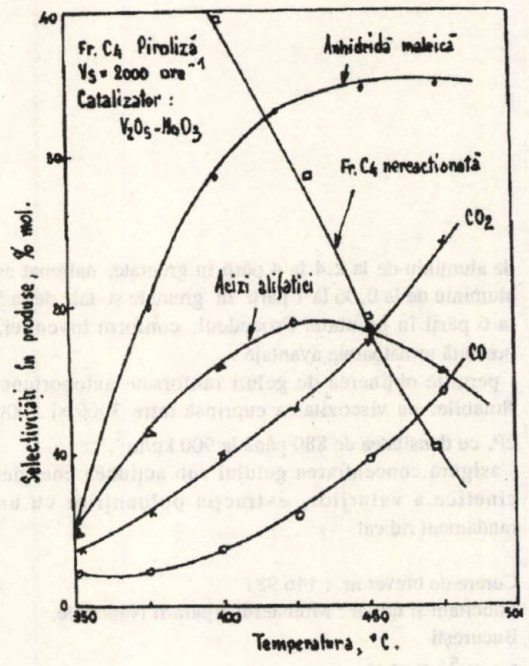


Fig.1. Oxidarea fracţiunii C_4 de la piroliză la temperaturi variabile

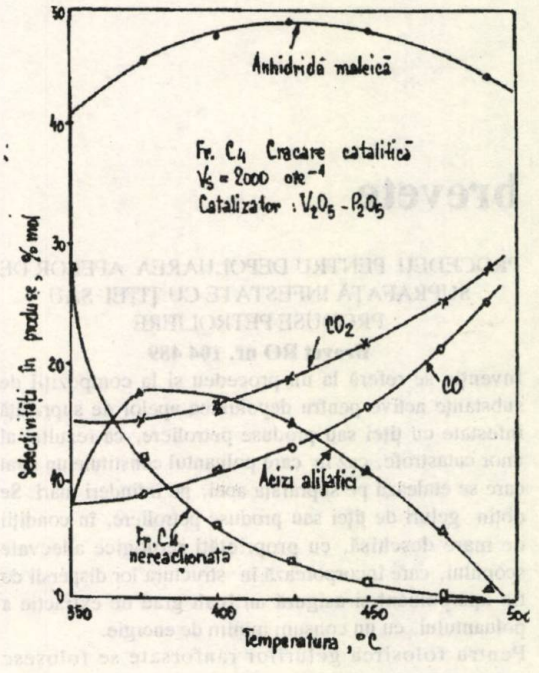


Fig.2. Oxidarea fracţiunii C_4 de la cracare catalitică la temperaturi variabile

350 - 475°C trece printr-un maxim aplatizat, situat la 425°C, la o valoare aproape 50% molare. Randamentele în oxizii de carbon cresc continuu cu creşterea temperaturii ,în timp ce acizii alifatici trec printr-un maxim bine conturat, de 18% mol. la temperatura de 375°C. In condiţii optime conversia globală a fracţiunii C_4 este de peste 95% şi ajunge la peste 99% la 475°C.

Conversia fracţiunii C_4 de 50%mol. la anhidridă maleică reprezintă un randament de 85 kg anhidridă maleică/100 kg fracţiune C_4, deci similar cu randamentul obţinut în instalaţiile moderne de oxidare a benzenului. Având în vedere că preţul fracţiunii C_4 reprezintă aproximativ jumătate din costul benzenului, oxidarea fracţiunii C_4 fără conţinut de butadienă pe catalizatorul de V_2O_5 - P_2O_5 constituie un procedeu eficient şi un important progres tehnic în tehnologia de fabricare a anhididei maleice.

Concluzii

Prin oxidarea unei fracţiuni C_4 constituită dintr-un amestec de n-butan şi n-butene de provenienţă industrială pe catalizatorul V_2O_5 - P_2O_5 s-a obţinut în condiţii optime, un randament în anhidrida maleică de 85kg anhidridă maleică/ 100 kg fracţiune C_4.

Această performanţă reprezintă o importantă perfecţionare în tehnologia de fabricare a anhidridei maleice şi conduce la un procedeu industrial eficient, care poate concura cu succes procedeul din benzen.

Bibliografie

1. KERR, R.O., (Petrotex Chem. Co) Brevet SUA nr. 3255211, 1966; nr. 3255212, 1966; nr. 3255213, 1966
2. SUCIU, D., Hydrocarbon Proc., oct. 1982, p.342
3. IONIŢĂ, V., CALCIU, N., POP, GR., Rev. Chim. (Bucureşti), **20**, nr.12, 1969, p.525.
4. PĂRĂUŞANU, V., şi colaboratorii, Rev.Chim.(Bucureşti), **43**, nr.10, 1992, p.609
5. PĂRĂUŞANU, V., şi colaboratorii , Rev. Chim.(Bucureşti), **44**, nr.2, 1993, p.122

Intrat în redacţie : 28 VIII 1991

brevete

PROCEDEU PENTRU DEPOLUAREA APELOR DE SUPRAFAŢĂ INFESTATE CU ŢIŢEI SAU PRODUSE PETROLIERE

Brevet RO nr. 104 489

Invenţia se referă la un procedeu şi la compoziţii de substanţe active pentru depoluarea apelor de suprafaţă infestate cu ţiţei sau produse petroliere, ca rezultat al unor catastrofe, caz în care poluantul constituie un strat care se etalează pe suprafaţa apei, pe întinderi mari. Se obţin geluri de ţiţei sau produse petroliere, în condiţii de mare deschisă, cu proprietăţi reologice adecvate scopului, care încorporează în structura lor dispersii de tip apă/poluant şi asigură un înalt grad de extracţie a poluantului, cu un consum minim de energie.

Pentru folosirea gelurilor ranforsate se folosesc compoziţii de substanţe active formate din: izooctanat de aluminiu de la 2,4 la 4 părţi în greutate, naftenat de aluminiu de la 0,06 la 1 părţi în greutate şi talc de la 5 la 6 părţi în greutate. Procedeul, conform invenţiei, prezintă următoarele avantaje :

- permite obţinerea de geluri ranforsate autoportante flotabile, cu viscozitatea cuprinsă între 3000 şi 5000 cP, cu densitatea de 880 până la 900 kg/m^3.
- asigură concentrarea gelului sub acţiunea energiei cinetice a valurilor, extracţia poluanţilor cu un randament ridicat.

Cerere de brevet nr. : 146 981

Solicitant şi titular : Ministerul Apărării Naţionale, Bucureşti

Int. Cl^5 : C 02 F 1 /40

EMILIA BĂRBULESCU
CAMELIA GEORGETA CĂLIN
LIVIU MIHAIL BĂLOIU
GRAŢIANA STOICA

Sinteza şi caracterizarea unor săruri dicuaternare de amoniu

C.Z.: 546.39/54-8

The condensation products of 1,6 bis(2,5 dimethylphenyl) hexane 1,6 dione with p-dimethylamino-benzaldehyde and pyridinic aldehydes are presented. The quaternisation reaction betwwen 2,5-bis-pyrilidene-1,6 bis(2,5 dimethylphenyl) hexane dione and alkyl halides is presented too.

The structure of the condensation products was confirmed by IR and RMN scectroscopy.

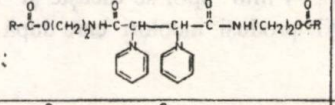
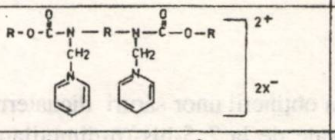
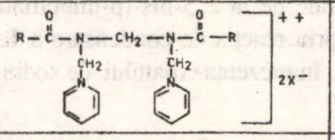
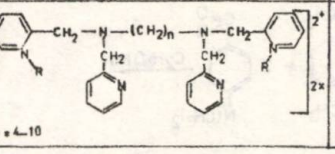
The diquaternary salts were characterised by elemental analysis, IR and RMN scectroscopy and by physico-chemical properties.

Clasa sărurilor dicuaternare de amoniu cuprinde numeroşi compuşi cu structuri chimice foarte variate, care au aplicaţii în diferite domenii datorită proprietăţilor lor fizico-chimice şi fiziologice.

Literatura de specialitate [1-9] descrie o serie de compuşi dicuaternari de amoniu, care, datorită activităţii biologice, pot fi utilizaţi ca medicamente şi produse fitofarmaceutice pentru protecţia plantelor. De asemenea, se menţionează datele din literatură [10-15]referitoare la sinteza şi utilizarea sărurilor dicuaternare de amoniu în industria textilă la tratarea ţesăturilor şi îmbunătăţirea calităţii acestora (tabelul 1).

Tabelul 1

SĂRURI DICUATERNARE DE AMONIU UTILIZATE ÎN INDUSTRIA TEXTILĂ

Nr. compus	Structură chimică	R	X
I			2Br⁻
II		$C_{18}H_{37}$	Cl Cl
III		$C_{17}H_{35}$ $C_{11}H_{23}$	Cl
IV		CH_3 C_5H_5 C_5H_{11}	J J J

Dr.chim. EMILIA BĂRBULESCU, Institutul de Cercetare şi Tehnologie pentru Construcţii de Maşini.
Dr.chim. CAMELIA GEORGETA CĂLIN, dr.chim. LIVIU MIHAI BĂLOIU, Academia de Studii Economice - Bucureşti. Facultatea de Menegement.
Chim. GRAŢIANA STOICA, Institutul de Cercetări Chimice-Bucureşti

Compuşii cu structura I pot fi sintetizaţi [10] prin reacţia bromurii de 2,3-dibromsuccinil cu 2 moli de etanolamină, din care rezultă o diamină dibromurată care prin tratare cu 2 moli de piridină formează un compus dicuaternar de amoniu. Acest compus prin tratare cu clorură acidă se transformă într-un derivat diesteric având structura I. Compuşii de acest tip se pot utiliza ca agenţi de umectare, impregnare, detergenţi, emulgatori, agenţi de spumare la tratarea ţesăturilor de bumbac, mătase artificială, lână.

O altă clasă interesantă de compuşi piridinici dicuaternari a fost preparată [11] prin clorometilarea dicarbamatului parafenilendiaminei, urmată de tratarea acestuia cu 2 moli de piridină şi obţinerea compusului dicuaternar având structura II. Compuşii cu structura II se utilizează la impregnarea materialelor textile conferindu-le proprietăţi impermeabile.

Sărurile dicuaternare de amoniu având structura III au fost preparate [12] prin tratarea amidei unui acid gras cu aldehide alifatice obţinându-se N,N'-bis(alcanoil)-metilendiamina, urmată de clorometilarea şi reacţia cu piridină. Impregnarea fibrelor textile cu o soluţie apoasă de 0,05 până la 3 % compus dicuaternar de amoniu de acest tip şi apoi uscare, realizează impermeabilitatea acestora.

Prin reacţia halogenurilor de alchil cu tetra(2-piridilmetil) alchilendiaminele se obţin săruri dicuaternare de amoniu de structură IV având proprietăţi bactericide [13].

Partea experimentală

Sinteza şi caracterizarea aldehidelor piridinice s-a efectuat conform metodelor descrise în literatura de specialitate [19,20], utilizând ca materii prime următoarele alchilpiridine: α-metilpiridina, ν-metilpiridina, 2-metil-5-etilpiridina şi diaroilalcandionele sintetizate şi purificate de autori [17].

Condensarea 1,6-bis(2,5-dimetil-fenil)2,5-hexan 1,6-dionei cu p-dimetil-aminobenzaldehida

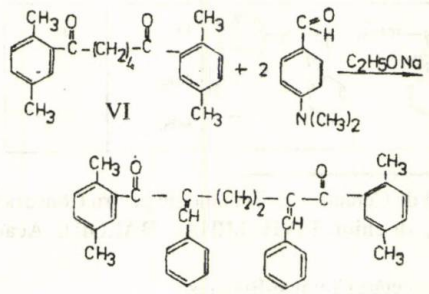
Reacţia se efectuează într-un vas Erlenmeyer cu dop rodat în care se introduc 1 g din compusul 1,6-bis (2,5-dimetil-fenil) hexan 1,6-diona dizolvată în 10 cm^3 etanol absolut şi 1 g p-dimetilaminobenzaldehidă proaspăt recristalizată şi 1 cm^3 etilat de sodiu 1N. Amestecul de reacţie se lasă timp de trei zile la temperatura camerei, când cristalizează compusul.

Sinteza 2,5-bis-piriliden-1,6-bis(2,5-dimetil fenil) hexan 1,6-dionelor

La amestecul format din 1 g aldehidă piridinică şi 1 cm^3 etilat de sodiu 1N se adaugă din compusul 1,6-bis(2,5-dimetil-fenil) hexan 1,6 diona dizolvată în 10 cm^3 etanol absolut. Amestecul de reacţie se încălzeşte la temperatura de 50-60^{0}C timp de 3-4 min apoi se răceşte şi se lasă trei zile la rece când cristalizează compuşii de condensare IX, X, XI, produşi incolori care după cristalizare din etanol au p.t. 132, 137 şi respectiv 172^{0}C.

Rezultate şi discuţii

Lucrările efectuate au fost orientate în direcţia obţinerii unor săruri dicuaternare de amoniu noi.Astfel, s-au sintetizat săruri dicuaternare de amoniu derivate de la 2,5-bis-(p-dimetilamino) benziliden-1,6 bis(2,5-dimetilfenil)hexan-1,6 diona care s-a obţinut prin reacţia de condensare a 1,6-bis-(2,5-dimetilfenil)hexan-1,6-dionei cu p-dimetilaminobenzaldehidehida, în prezenţa etilatului de sodiu 1N [16-18] :

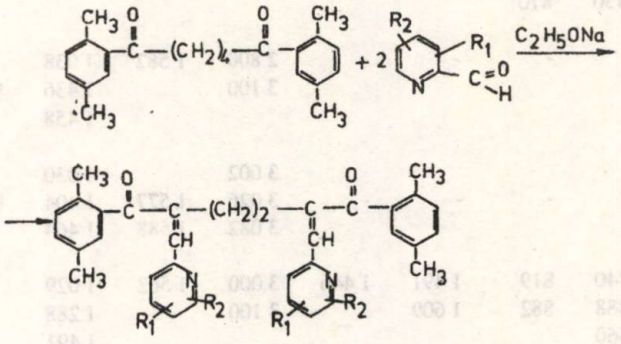


Spectrul în IR confirmă structura acestui compus V prin prezenţa nucleului benzenic(1 600, 1 550 cm^{-1}; 900-800 cm^{-1}) şi a grupării carbonil ($\upsilon_{C=O}$ = 1 660 cm^{-1}).

Grupa dimetilamino este pusă în evidenţă prin absorbţiile specifice de la 2 860 cm^{-1} şi 2730 cm^{-1}.

Prezenţa dublei legături este confirmată prin vibraţia $\upsilon_{C=C}$ din domeniul 1 550-1 620 cm^{-1} , iar banda de la 1 440 cm^{-1} indică vibraţia de deformaţie a grupei metilen din vecinătatea dublei legături.

Reacţia de condensare a 1,6-bis(2,5 dimetil-fenil)hexan 1,6-dionei cu aldehidele piridinice [19-20] s-a efectuat, de asemenea, în prezenţa etilatului de sodiu 1N conform reacţiei :



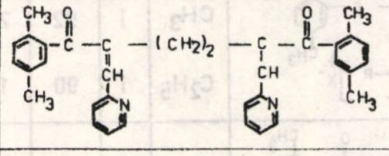
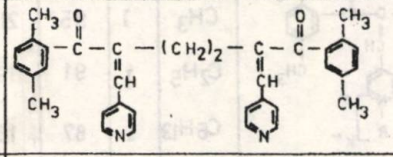
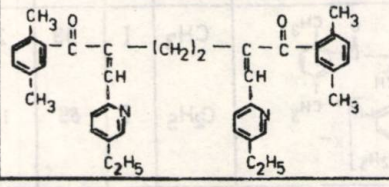
Compuşii noi astfel sintetizaţi IX, X, XI (tabelul 2) au fost caracterizaţi prin punctele de topire şi prin spectroscopie în IR comparativ cu dicetona iniţială VI şi aldehidele piridinice VII, VIII (tabelul 3).

În spectrele în IR, se menţin vibraţiile caracteristice $\upsilon_{C=O}$ la 1 671 cm^{-1} şi vibraţiile caracteristice nucleului piridinic şi apar benzile specifice dublei legături $\upsilon_{C=C}$ din produşii de condensare în domeniul 1 561, 1 609 cm^{-1} şi benzile de la 1 435-1453 cm^{-1} atribuite grupelor metilen adiacente dublelor legături.

Prin analiza datelor spectrale în RMN ale compusului rezultă următoarele semnale : δ = 1,25 p.p.m.(triplet, 6H, 2 grupe CH_3 de la radicalii etil : y = 7,0 Hz), δ=2,33 p.p.m. (singlet 12H, 4 grupe CH_3

Tabelul 2

CONDIŢII DE REACŢIE LA CONDENSAREA 1,6-BIS(2,5-DIMETIL-FENIL)HEXAN 1,6-DIONEI CU ALDEHIDE PIRIDINICE

Nr. compus	compuşi de condensare	p.t., °C	randament %
IX		132	46
X		137	65
XI		172	56

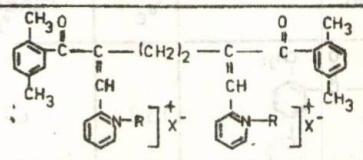
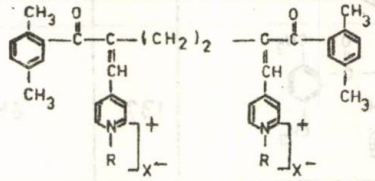
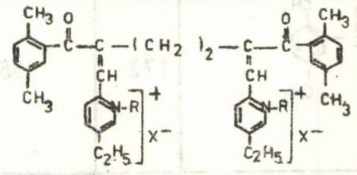
Tabelul 3

CARACTERISTICILE SPECTRALE ÎN IR ALE COMPUŞILOR DE CONDENSARE IX, X, XI

Nr. compus	υC-H (alchil)	υC=O (carbonil)	υC=C (aril)	δC-H (aril)	υC=C	υCH_2	Vibraţiile caracteristice nucleului piridinic				
							υC-H	υ inel	υC-C	Pulsaţie inel	νC-H
VI	2 960 2 870	1 670	1 550 1 450	810 870	-	-	-	-	-	-	-
VII	-	1 710	-	-	-	-	2 800 3 100	1 582	1 038 1 436 1 458	994	870
VIII	-	1 700	-	-	-	-	3 002 3 026 3 082	1 577 1 588	1 030 1 404 1 464	977	868
IX	2 800 3 100	1 673	1 440 1 488 1 560	819 882	1 491 1 609	1 446	3 000 3 100	1 562	1 029 1 288 1 491		750 820
X	2 800 3 100	1 671	1 446 1 491 1 562	820 877	1572 1 608	1 435	2 920 3020	1 560	1 064 1 396 1 488	966	730
XI	2 800 3 100	1 638	1 453 1 561	810	-	1 453	2 930	1 561	1 029 1 394 1 453	950	780 850

Tabelul 4

COMPUŞII DE CUATERNIZARE A 2,5BIS-PIRILIDEN-1,6BIS(2,5-DIMETIL-FENIL)HEHAN 1,6 DIONEI CU HALOGENURI DE ALCHIL

Nr. crt.	sare dicuaternară de amoniu	R	X	Rdt %	P.t °C
XII		CH_3	I	92	205
		C_2H_5	I	90	189
XIII		CH_3	I	95	211
		C_2H_5	I	91	193
		C_6H_{13}	I	87	154
XIV		CH_3	I	93	207
		C_2H_5	I	89	178

de la p-xilili); δ= 2,66 p.p.m.(curtet, 4H, 2 grupe CH_2 de la radicalii etil; y=7,0 Hz); δ=3,28 p.p.m. (singlet 4H, 2 grupe CH_2, din centrul moleculei); δ = 7,00-7,30 p.p.m. (multiplet, 8H, 6H aromatici + 4 alifatici); δ= 7,65 p.p.m. (dublu dublet, 2H piridinici, protoni, Hγ, y_0 = 9,0 Hz; y = 2,0 Hz); δ = 7,98 p.p.m. (dublet, 2H piridinici, protoni Hp , y_0=9,0Hz); σ=8,48 p.p.m. (dublet, 2H piridinici, protoni Hα)y_m=2,0 Hz).

Reacţia de cuaternizare a 2,5 bis-piriliden-1,6 bis (2,5-dimetil fenil)hexan 1,6-dionei cu halogenuri de alchil în mediu de eter etilic anhidru sau acetonă anhidră a condus la sărurile dicuaternare de piridiniu prezentate în tabelul 4.

Aceste săruri dicuaternare obţinute au fost purificate prin recristalizare şi caracterizate prin puncte de topire şi analiză de halogen.

Concluzii

1. Condensarea 1,6 bis(2,5-dimetil-fenil) hexan 1,6-dionei cu p-dimetilaminobenzaldehida în prezenţa etilatului de sodiu, 1N a condus la compuşi de tipul arilidenbenzenici.

Structura acestor compuşi a fost confirmată prin benzile de absorbţie în IR de la 1 640 cm^{-1} atribuite dublei legături $\grave{C}=\acute{C}$ iar la 810 cm^{-1} deformarea CH din afara planului dublei legături.

2. Reacţia de condensare a 1,6bis(2,5-dimetil fenil)hexan 1,6-dionei cu aldehidele piridinice în prezenţa etilatului de sodiu, 1N a condus la derivaţi de tipul 2,5-bis-piriliden-1,6 bis(2,5-dimetil-fenil)hexan 1,6 diona.

Aceşti compuşi au fost caracterizaţi prin spectrele în IR prin absorbţii specifice nucleului piridinic, dublei legături $\grave{C}=\acute{C}$ şi grupării carbonil, comparativ cu dicetona iniţială şi aldehidele piridinice.

3. Derivaţii piridinici noi sintetizaţi au fost transformaţi în săruri dicuaternare de amoniu caracterizate prin determinări fizico-chimice.

Bibliografie

1. PROTIVA, M., BOROVICKA, M., PLIML, J.Call Czech.Chem.Com., 21, 1956, p.607
2. BAILEY, D.M., Brevet SUA nr.4 206 215, 1980
3. DELSAC, V., BREGOVEC, J., MAKSIMOVIC, M., RAKIN, D., MARKOV, V., RADICEVIC, R., BINENFELD, Z., Acta Pharm Jugosl, 29, nr.4, 1979, p.187
4. KIRSCH, D., WEGER, N., Arch Toxicol., 47, nr.3, 1981, p.217
5. DICULESCU, A., BALABAN, A, T., Rev . Roumaine Chim., 25, 1980, p.1505
6. STEPAN, E., BALABAN, A, T., Rev.Roumaine Chim., 28, 1980, p.707
7. xxx Brevet Japonia nr. 57185260, 1982
8. xxx Brevet Japonia nr. 5905161, 1984
9. KAPLAN, B.W., CHARLESTON, S.W., Brevet SUA, nr. 4430341, 1984
10. KATZMAN, M., Brevet SUA nr.2217683, 1940
11. ROGERS, M.A.T., Brevet SUA nr. 2386141, 1945
12. ENGELBRECHT, H.S., Brevet SUA nr.2445319, 1948
13. PERSHIN, G.N., BOGDANOVA, N, S., MILOVANOVA, S.N., POPOVA, E.G., KARASEVE, M.G., Farmakel i Toksikol, 27, nr.6, 1964, Cf Chem. Abstr. 63, 2950, 1965, p.716
14. TOPFL, R., ABEL, H., BRNZ, S., Eur.Pat.Appl. E.P. 221.855, 1987 Cf.Chem.Abstr. 107, 133910 W, 1987
15. ABEL, H., TOPFL, R., GUNTER, F., Eur.Pat.Appl.Ep. 225281, 1985, Cf.Chem.Abstr., 107, 156318 y, 1987
16. BĂRBULESCU, E., CĂLIN, G.C., BĂRBULESCU, N., Microsimpozion ICECHIM, 29-30 ian., 1982
17. BĂRBULESCU, E., CĂLIN, G.C., BĂRBULESCU, N., Congresul Naţional de Chimie, sept.1987
18. CĂLIN, G.C., Teza de doctorat, iulie 1982
19. BOEKELHEIDE, W., LINN, Y. J.Amer.Chem.Soc., 76, 1954, p.1286
20. FURUKAVA, S., KUROIWA, Y., Pharm.Bull(Japan), 3, 1955, p.232

Intrat în redacţie : 10.V.1991

TITUS CONSTANTINESCU
DANIELA OANA POPESCU
ECATERINA TUDOR
MIHAI RADU

Obţinerea aldehidei siringice şi determinarea cromatografică a acesteia dintr-un extract natural

C.Z.: 547.571

We obtain SYRINGALDEHYDE (>99%) by using a deviated Duff's formylation in the presence of hexamethylenetetramine in acetic and sulphuric acid medium (50%)g/g), heated at 90-100^{0}C for about 3h, and starting from 2,6-DMF (pyrogallol-1,3-dimethyl ether) isolated from wood tar. The yield was about 70%. In this formylation process no other isomers were identified.

Analysis conditions have been mentioned by thin layer and gaschromatography (also coupling with mass spectrometry) which permits the determination of some aldehydes with aromatic structure (VANILLIN, SYNAPALDEHYDE, SYRINGALDEHYDE) from natural oak(Quercus) wood extract.

Aldehida siringică (2,6-dimetoxi-4-formilfenol, II, figura 1) este un compus chimic de origine vegetală, provenit în numeroase cazuri, ca urmare şi a degradării ligninei.

Importanţa sa practică constă, în special, ca materie primă pentru obţinerea unor medicamente sau a compuşilor care să conţină un rest cu structura conferită de acest compus.

Pentru sinteza acestei aldehide, în literatura de specialitate, sunt citate procedee relativ laborioase pornind de la 2,6-dimetoxifenolul (I, figura 1) obţinut în prealabil prin metilarea pirogalolului (I), sau de la acelaşi fenol I, aplicând reacţia Duff de formilare cu urotropină în prezenţă de glicerină şi acid boric [2].

Cercetările întreprinse au condus la concluzia că aldehida II se poate obţine totuşi, relativ simplu, pornind tot de la fenolul I, izolat din gudronul de lemn, aplicând o variantă schimbată a reacţiei Duff, modificată pentru obţinerea unor formil izomeri ai guaiacolului, în prezenţă tot de utropină dar în mediu de acid acetic-acid sulfuric (ambii 50%), la 90-100^{0}C timp de circa 3 h [3], (figura 1).

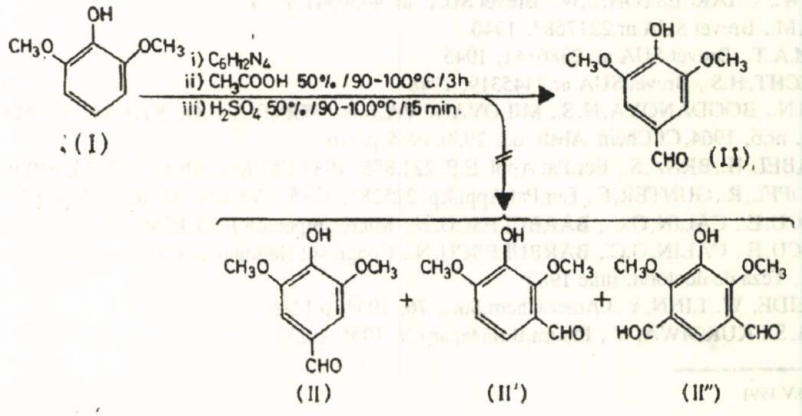


Fig.1.Condiţiile de formilare a fenolului I pentru a se obţine aldehida II (în secvenţa de operaţii i...iii).

Dr.chim. TITUS CONSTANTINESCU, ing. DANIELA OANA POPESCU şi chim. ECATERINA TUDOR, Academia Română - Bucureşti. Institutul de Chimie Fizică
Subing. MIHAI RADU, Institutul de cercetări Chimice - Bucureşti

În aceste condiţii de lucru, procedeul de formilare este cu mult simplificat, randamentele în aldehidă II sunt superioare celor indicate în literatură, de circa 70% (raportat la fenolul I), iar puritatea compusului II este bună, putând fi uşor purificat prin simplă spălare cu apă rece.

Nu s-a evidenţiat un alt eventual izomer (3-formil şi/sau 3,5-diformil II' şi II" figura 1) care să rezulte prin formilarea, în aceste condiţii, a fenolului I.

Cercetările întreprinse în direcţia testării purităţii aldehidei II au condus la stabilirea şi a unor metode cromatografice pe strat subţire (CSS) sau prin gazcromatografie (GC), care permit identificarea din amestec a unor aldehide aromate naturale (ex. vanilină, aldehidă siringică, aldehidă sinapică).

Partea experimentală

Reactivi

Vanilina, pa.(Fluka, Elveţia)

2,6-Dimetoxifenol (2,6 DMF), Pt^0C = 50-53, puritate> 98%(GC) izolat din gudronul de lemn (după cum se va indica în lucrările viitoare).

Acid acetic glacial, acid sulfuric concentrat, acid clorhidric concentrat, urotropină, (hexametilentetraamină), sulfat de sodiu anhidru, cloroform, alcool metilic, alcool i-propilic, clorură de metilen, eter etilic, eter de petrol (30-60^{0}C), au fost de puritate pa. (Reactivul)

Clorură ferică ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$) şi hidroxid de sodiu, au fost de puritate pa.(Merck, Germania).

2,4-Dinitrofenilhidrazină (2,4 DNFH), pa(Loba-Chemie, Austria).

Fluoroglucină, pa. (Fluka, Elveţia).

Obţinerea aldehidei siringice (II)

Într-un balon de sticlă prevăzut cu termometru şi refrigerent ascendent s-au dizolvat cantităţile de fenol I şi urotropină indicate în tabelul 1, folosind ca dizolvant acid acetic 50% în apă (g/g) (circa 2,6ml/1g fenol I).

După adăugarea de porţelan poros, amestecul s-a refluxat (90-100^{0}C) timp de trei ore după care, s-a adăugat soluţie apoasă de acid sulfuric 50%(g/g)(în circa 2,2ml/1g fenol I) continuându-se refluxarea încă 10-15 min.

Soluţia fierbinte de culoare brun-roşcat rezultată ($pH<1$) s-a turnat peste un amestec de apă şi ghiaţă.

Prin agitare cu bagheta a apărut un precipitat alb-cafeniu amorf care s-a filtrat sub vid a doua zi şi s-a spălat în continuare în porţiuni cu apă rece.

Tabelul 1

REZULTATE EXPERIMENTALE PRIVIND OBŢINEREA ALDEHIDEI II ÎN CONDIŢIILE DE LUCRU PREZENTATE LA PARTEA EXPERIMENTALĂ

În lucru				aldehida siringică (II) rezultată[x]				aldehida siringică (II) după recristalizare					
2,6 DMF		Urotropină		g	%[xx]	Pt^0C[xxx]	Puritate prin CSS	Apă-alcool metilic			Alcool i-propilic		
g	moli	g	moli				($M_1, M_2; D_3, D_4$)	(10:1 V/V)					
								%[xxxx]	%[xx]	Pt^0C[xxx]	%[xxxx]	%[xx]	Pt^0C[xxx]
1	0,0065	1	0,0071	0,8612	72,88	111	Un singur compus	65,76	47,20	111	91,00	66,32	111
2	0,0130	2	0,0142	1,65	70,00	111	Un singur compus	66,00	46,20	111	91,00	65,20	111
2	0,0130	2	0,0142	1,68	71,50	111	Un singur compus	65,00	46,50	111	90,00	64,35	111

x După spălare cu apă rece pe filtru şi uscare în timp la temperatura camerei :

xx Raportat la 2,6 DMF (fără recuperare);

xxx Citat de literatura de specialitate 109-110^{0}C [1], 111-112^{0}C [2], 113^{0}C [4];

xxxx Raportat la II uscat obţinut după spălarea cu apă (pe filtru).

Aldehida II astfel obţinută s-a uscat în timp, la temperatura camerei, rezultând un compus cu punctul de topire indicat în tabelul 1 şi caracteristicile menţionate în tabelul 2.

Filtratul rămas după izolarea prin filtrarea şi spălarea aldehidei II s-a extras lichid/lichid (L/L) cu cloroform, solventul fiind în continuare îndepărtat prin evaporare.

A rezultat un reziduu brun, în cantitate mică (maxim 1%) care s-a recristalizat în amestec cu aldehida II obţinută după filtrare, în condiţiile menţionate în tabelul 1.

Puritatea aldehidei siringice (II) s-a verificat şi cromatografic (CSS şi GC) în condiţiile de lucru prezentate în continuare.

Tehnici de lucru aplicate pentru analiză

Punctul de topire s-a determinat prin tehnica curentă (cu capilar de sticlă).

Spectrul în infraroşu (IR) s-a determinat în soluţie (clorură de metilen) cu un aparat SPECORD 75IR (Carl Zeiss, Germania).

Spectrul în ultraviolet (UV) s-a determinat în soluţie apoasă ($c=2.10^{-5}$ % g/V) la *p*H=5,89, *p*H=6,39, *p*H=10,9 şi *p*H=11,5 (ajustat cu soluţie apoasă de hidroxid de sodiu 0,1 N), în cuve cu $V=1cm^3$, cu un aparat UV-VIS SPECORD (Carl Zeiss, Germania)

În tabelul 2 sunt prezentate rezultatele determinărilor în IR şi UV care corelate cu datele obţinute pentru punctele de topire şi cele obţinute GC-SM certifică identitatea ALDEHIDEI SERINGICE (II) obţinute.

Analiza prin CSS s-a efectuat în următoarele condiţii de lucru :

- *fază staţionară*, silicagel GF 254, plăci gata pregătite (Merck) neactivate ;
- *fază mobilă*, M_1, eter de petrol (30-60^{0}C)-clorură de metilen-alcool metilic (7:3:0,2V/V) ascendent unidimensinal în atmosferă nesaturată; M_2, n-hexan-eter etilic-clorură de metilen acid-acetic glacial (4:3:2:1V/V) [5] ascendent unidimensional în atmosferă nesaturată;
- detectare, D_1, localizare în UV(λ=254nm); D_2, pulverizare cu o soluţie circa 5% clorură ferică în acid clorhidric 1%; D_3, pulverizare cu o soluţie circa 0,5-1% 2,4 DNFH în acetat de etil, după care placa se încălzeşte la circa 100^{0}C în etuvă până la apariţia culorii; D_4, pulverizare cu o soluţie de fluoroglucină circa 2,5% în acid clorhidric 3N [5].

Analiza GC s-a efectuat în următoarele condiţii de lucru :

- aparat Carlo Erba (Italia) model FRACTOVAP 2100
- detector FID
- coloană capilară din sticlă(λ =30mm, ϕ=0,3mm, cu circa 70000 talere teoretice) având ca fază staţionară

SE-30 (coloana capilară a fost realizată în laborator)

- temperatura coloanei, 190^{0}C.
- temperatura vaporizator, detector, 250^{0}C
- gaz purtător, hidrogen (30ml/min.)
- debit de aer 100ml/min.
- raport de divizare, 1/15

În tabelul 3 sunt prezentate rezultatele experimentale privind comportarea cromatografică a aldehidei siringice (II) în condiţiile de lucru menţionate, comparativ cu alte aldehide având structura similară (aromată).

Condiţii de analiză prin cuplaj GC-SM

Spectrometru de masă cu dublă focalizare tip 70-SE (Anglia) cuplat cu un GC de tip HP-5890

- Sursă de excitare cu impact electronic la 70eV
- Timp de repaus 0,1ms
- Tensiunea de accelerare 8kV
- Temperatura la sursa de ioni, 180^{0}C
- Intoducerea probei în sursa de ionizare s-a efectuat după separarea GC.
- Coloană capilară din sticlă de cuarţ (l=25m) având ca fază staţionară OV-1.
- Temperatură vaporizator, 240^{0}C
- gaz purtător, heliu (4ml/min.)

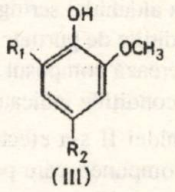
Tabelul 2

REZULTATELE EXPERIMENTALE PRIVIND CARACTERISTICILE FIZICO-CHIMICE ALE ALDEHIDEI SIRINGICE (II) OBŢINUTĂ PRIN SINTEZĂ (fig.1)

Pt^0C		U.V.			I.R.		GC-SM
Experimental	citat de literatură	λmax, nm		λizosbestic, nm	(atribuiri)		
		*p*H=5,89; 6,39 (fenol)	*p*H=10,9;11,5 (fenoxid)	(fenol ⇌ fenoxid)	[6]		
111	113 (eter de petrol) [4]	307 indicat :	365	331	υ C=O	1780cm^{-1}	$C_9H_{10}O_4$
	109-110 (apă [1])	305 (dioxan)			υ-OH	3500cm^{-1}	M_{calc}=182
	111-112 (apă: alcool metilic) (30:3 V/V [2])						M_{exp} = 182

Tabelul 3

REZULTATE EXPERIMENTALE PRIVIND COMPORTAREA CROMATOGRAFICĂ A UNOR ALDEHIDE CU STRUCTURĂ AROMATĂ



(III)

ALDEHIDA (III)			CSS					GC
			R_f	Detectare (culoare)				Iret. (SE-30)
R_1	R_2	Denumire	M_2	D_2	D_3	D_4	D_5	
H	CHO	Vanilina	0,70	Roşu	Roşu	Portocaliu	Piersică	1336
OCH_3	CHO	Siringică	0,48	-"-	-"-	-"-	-"-	1591
OCH_3	CH=CH-CHO	Sinapică*	0,35	-"-	-"-	-"-	Purpuriu	1950

* S-a identificat prin cuplaj GC-SM (M=208) dintr-un extract natural provenit prin degradarea termică a ligninei (lemn de stejar).

Obţinerea extractului natural conţinând aldehide cu structură aromată (tabelul 3)

Lemn de stejar prăjit s-a extras solid/lichid (S/L) prin procedeul Sohxlet, cu clorură de metilen. Extractul în clorură de metilen s-a filtrat, s-a evaporat la sec prin distilare (760 mmHg), iar reziduul rezultat s-a analizat prin CSS, GC şi GC-SM, identificându-se aldehidele menţionate în tabelul 3.

Rezultate şi discuţii

Deoarece, metodele citate de literatura de specialitate pentru sinteza aldehidei seringice (II) sunt laborioase implicând operaţii în mai multe etape, în unele cazuri cu reactivi greu de manipulat [1] s-a cercetat reacţia Duff de formilare cu urotropină indicată şi pentru acest compus [2].

În scopul simplificării acesteia, s-a aplicat varianta descrisă în cazul formilării guaiacolului [3] folosind ca mediu de reacţie amestecul acid acetic-acid sulfuric (ambii 50%), la 90-100^{0}C timp de circa 3h. (figura 1).

S-a pornit de la "materia primă " 2,6 DMF (I) izolat relativ simplu din gudronul de lemn (în condiţiile în care vor fi prezentate în lucrările viitoare) eliminându-se în acest fel operaţia laborioasă şi dificil de realizat pentru sinteza acestui fenol prin metilarea pirogalolului [1].

Condiţiile alese prin procedeul menţionat pentru formilarea fenolului (I) sunt relativ blânde şi au permis realizarea unor randamente superioare (circa 70% raportat la fenolul I, tabelul 1) comparativ cu cel comunicat în literatura de specialitate (prin procedeul Duff cu glicerină şi acid boric, 31-32% [23]).

Investigaţiile prin CSS au arătat că practic, din reacţia de formilare a fenolului I în condiţiile de lucru aplicate (figura 1) rezultă un singur izomer, 4-formil (în poziţia para faţă de grupa fenolică) nedetectându-se (cu reactivii specifici pentru gruparea carbonil D_3, D_4) alţi compuşi care să conţină gruparea carbonil ce ar putea reprezenta izomerii obţinuţi prin formilare şi în poziţiile para faţă de gruparea metoxi (3-formil II' şi/sau 3,5-diformil, II', figura 1).

Aldehida siringică (II) obţinută prin acest procedeu, prin spălarea cu apă rece este practic pură după cum a rezultat prin determinarea punctului de topire (tabelul 1) şi ca urmare a analizelor prin CSS şi GC.

Identitatea aldehidei II s-a confirmat prin analizele efectuate (Pt^{0}C, IR, UV, GC-SM, tabelul 2) cât şi prin CSS când s-au certificat, ca urmare a detecţiei cu diferiţi reactivi specifici, grupările funcţionale prezente (D_2-pentru -OH fenolic, D_3 - pentru CO, tabelul 3).

Recuperarea prin extracţie L/L a aldehidei II din filtratul apos, după separarea acestui compus prin filtrare, sporeşte cu puţin (maxim 1%) randamentul în acest compus indicând că practic el este insolubilizat în aceste condiţii de lucru.

Recristalizarea aldehidei seringice (II) după spălare cu apă rece nu mai este necesară deoarece, compusul îndeplineşte condiţiile de puritate după cum s-a arătat (tabelul 1). Această operaţie este însă necesară în cazul în care se recuperează compusul II din filtrat (prelucrându-se fie separat, fie în amestec cu aldehida izolată după filtrare, în condiţiile indicate în tabelul 1).

Uscarea aldehidei II s-a efectuat la temperatura camerei (la circa 20-23^{0}C) în timp, pentru a se evita eventualele descompuneri care pot apare prin încălzire chiar şi în condiţiile menajate citate în literatură de specialitate (în circa 40^{0}C [2]).

Condiţiile CSS şi GC experimentate au permis identificarea aldehidei siringice (II) în amestec cu alte aldehide având structură aromată, provenite dintr-un extract natural rezultat prin descompunerea termică a ligninei provenită din lemnul de stejar (tabelul 3).

În acest sens se remarcă faptul că cele trei aldehide analizate prin CSS se dispun pe cromatoplacă în ordine descrescătoare a valorii R_f ca urmare a prezenţei unei grupări suplimentare -OCH_3 identic situaţiei 2,6-dimetoxifenolului comparativ cu guaiacolul (R_f guaiacol>Rf 2,6-dimetoxifenol), sporirea interacţiunii cu faza staţionară crescând apoi ca urmare a prezenţei şi a nesaturării din radicalul R_2 în situaţia aldehidei sinapice (tabelul 3).

Corelând această comportare CSS în baza datelor structurale cu cea la detecţie cu reactivii specifici care ţin seamă şi de prezenţa altori grupări în moleculă (-OH, CO) se poate aprecia că există condiţii adecvate de identificare a unor astfel de compuşi.

Eluţia GC a celor trei aldehide se poate aprecia că are loc în sensul logic al creşterii masei moleculare a compuşilor (şi implicit, a volatilităţii lor, tabelul 3).

Concluzii

Aplicând varianta modificată a reacţiei Duff pentru formilarea unor fenoli în prezenţă de urotropină (mediu de reacţie acid acetic-acid sulfuric, ambii 50%, la 90-100^{0}C, timp de reacţie circa 3 h) pornind de la "materie primă" 2,6-dimetoxifenol izolat din gudronul de lemn, s-a obţinut aldehida siringică cu un randament de circa 70% (raportat la fenol) randament ce poate fi sporit cu circa 1% prin recuperare (extracţie L/L).

Metodele cromatografice (CSS şi GC) aplicate pentru investigaţii, sunt recomandate şi pentru identificarea altor aldehide având structură aromată, din amestecuri naturale.

Bibliografie

1. PEARL, A.I., J.Am.Chem.Soc., **70**, 1948, p. 1746.
2. ALLEN, H.F.C. şi LEUBNER W.G., Org. Synthesis Coll., **30-39**, nr.4, 1963, p.866.
3. MAIOR, O. şi NICOLAE, A., Rev.Chim.(Bucureşti), **41**, nr.2, 1990, p.119
4. xxx The Merck Index, Tenth Edition, Merck & Co., Inc., Rahway, N.Y., SUA, 1983, p. 1296
5. GIBBARD, S. şi SCHVENTAL, R., J.Chromatog., **44**, nr.2, 1969, p.396.
6. AVRAM, M. şi MATEESCU, D.G., Spectroscopia în infraroşu; aplicaţii în chimia organică, Ed. Tehnică, 1966, p.342, 344, 407.

Intrat în redacţie : 4.II.1991

recenzii

TIMASHEV, S.F. Physical chemistry of membrane processes **Chimia fizică a proceselor de membrană**. Ellis Horwood Ltd., Londra, 1991, 246 pp. (din seria "Physical Chemistry"-ed. Kemp T.J., Ellis Horwood Ltd.)-traducere din l. rusă a cărţii "Fizicohimia membrannîh proţessov", Moscova, 1988.

Abordând o concepţie unitară asupra chimiei fizice a membranelor biologice şi sintetice, lucrarea încearcă, odată cu prezentarea în profunzime a fenomenelor de transport, aplicarea principiilor stabilite pentru biomembrane la dezvoltarea unor noi membrane sintetice a unor procese biochimice de membrană.

Capitolul I se referă la transportul ionilor şi moleculelor în membranele biologice. Se subliniază caracterul dinamic şi de mozaic al structurii stratului dublu lipidic, efectul suprafeţei(prin câmp electric şi chemoreceptori) asupra comportării funcţionale, transportul ionic şi molecular specific, fenomene fotodependente. În prezentarea modelelor termodinamice şi cinetice, se remarcă importanţa acordată aspectelor energetice la nivel molecular şi câmpurilor electrice locale. Se tratează cinetica proceselor de activare, în condiţiile sistemelor adiabatice, non-izolate, reprezentate de biomembrane, cu semnificaţia fizică a ecuaţiilor rezultate. După modelele transportului fotodependent, prin sistem ion-ATP-ază şi prin stratul dublu lipidic, se formulează principiile fundamentale ale transportului prin biomembrane: are loc prin submicrocanale specializate, înalt selective, ca urmare a unor grupări polare la intrare; starea suprafeţei (enzime, receptori) influenţează selectivitatea; transportul ionic şi apos se desfăşoară în condiţii de puternic non-echilibru, nestaţionar; este influenţat decisiv de câmpurile electrice locale, energo-dependente; activarea are caracter termic non-Arrhenius, ca urmare a termodinamicii deschise a sistemului.

Capitolul 2 este consacrat aspectelor fizico-chimice ale transportului ionic şi molecular în membrane sintetice. Reprezentarea cinetică şi termodinamică tradiţională este înlocuită, în cazul fluxurilor mari, de teoria percolaţiei prin labirint arbitrar, caracteristică mediilor neomogene. Stabilirea condiţiilor limită are şi ea în vedere neomogenitatea structurală fluctuantă a stratului adiacent membranei, cu variaţia corespunzătoare a câmpurilor electrice. Se prezintă particularităţile specifice ale interfeţelor gaz-membrană metalică, lichid-membrană, cât şi ale proceselor barice de separare a componenţilor în fază lichidă(cu accent pe osmoza inversă), membran-distilării şi pervaporaţiei.

În capitolul 3 se prezintă separarea gazelor prin membrane, în condiţiile unor regimuri intense de transfer, cu considerarea non-echilibrului şi neomogenităţii membranelor: transportul molecular gazos prin membrane copolimerice de poliarilensulfoxizi şi dimetilsiloxan: rolul fazelor şi al suprafeţei, sorbţia, un model difuzional al salturilor energetice moleculare în matricea polimerică; analiza fenomenologică la nivel structural submicroscopic a migraţiei în membrane sticloase; superpermeabilitatea membranelor metalice pentru hidrogen; transportul şi selectivitatea în membranele lichide pe suport (cu exemplificări pentru CO_2 şi O_2 în membrane apoase).

Capitolul 4 se referă la structura şi proprietăţile membranelor perfluorurate de schimb ionic, incluzând cele utilizate în electroliza alcali-clorurilor, în condiţii de puternic non-echilibru, când transportul selectiv depinde de parametrii fluxului de interfaţă.

O atenţie deosebită este acordată studiilor de structură şi relaţiilor structural-funcţionale, în special la membranele perfluorurate sulfonate, de schimb cationic.

Capitolul 5 îşi propune o evaluare a perspectivelor deschise de noile concepte prezentate anterior, considerând ca direcţie fundamentală în dezvoltarea unor membrane sintetice superselective, realizarea de structuri stratificate submicroscopice, în special la suprafaţă, similare celor biologice, cu multiple aplicaţii, în principal în cataliză şi biocataliză. Studiul fizico-chimic al transportului în membrane biologice poate explica şi modela numeroase procese din biologie, ecologie, geofizică.

Cartea introduce idei şi principii ce pot determina noi direcţii fundamentale în tehnologia membranelor şi de interpretare a proceselor din biomembrane.

Lucrarea se adresează specialiştilor şi cercetătorilor în domeniul proceselor de separare şi transport selectiv, cât şi unui cerc larg de chimişti şi biochimişti, fizicieni şi biofizicieni.

Mişu MOSCOVICI

RODICA MARIANA ION
MARIE - STELUŢA TĂTARU

Studiul spectrofotometric al reacţiei de fotodegradare a tetraarilporfinelor

I. Efectul metalului central

C.Z. : 547. 979. 733

This paper presents some aspects about the photodegradation reaction mechanism of some metalloporphyrines in solution and in the presence of atmosferic oxygen.
The tetraphenylporphyrines of magnesium, zinc, copper, paladium, lead, nickel, tin, cobalt are studied.

Porfirinele şi derivaţii lor metalici, atât în stare solidă cât şi sub formă de soluţii, sub acţiunea luminii suferă reacţii de fotodegradare. Modul lor de desfăşurare, precum şi produşii de reacţie depind de un număr mare de factori : structură chimică, concentraţie, temperatura, intensitate luminoasă, lungime de undă, tip de solvent etc. Avînd în vedere faptul că porfirinele reprezintă o clasă de substanţe cu mari perspective de utilizare în dispozitivele de conversie a energiei solare, s-a dovedit necesară studierea reacţiilor lor de fotodegradare.

Scopul lucrării de faţă îl constituie studiul fotodegradării unor metalporfirine aflate în soluţie în prezenţa oxigenului atmosferic şi interpretarea corespunzătoare a mecanismului de reacţie în funcţie de natura metalului central al porfirinei.

Partea experimentală

Procedeu experimental

-Reacţia de fotodegradare a metaloporfirinelor s-a urmărit spectrofotometric cu spectrofotometrele de absorbţie UV-VIS de tip SPECORD M 40 KARL ZEISS JENA, SPEKOL 10 KARL ZEISS JENA sau PYE UNICAM.

-Iradierea soluţiilor de metaloporfirine s-a realizat cu o lampă cu vapori de mercur de medie presiune de 250 W (tip ROMLUX).

S-a studiat reacţia de fotodegradare a soluţiilor benzenice ale tetrafenilporfinaţilor de : magneziu, zinc, cupru, paladiu, plumb, nichel, staniu, cobalt.

Materiale utilizate

Tetrafenilporfina (TPP) şi derivaţii ei metalici s-au preparat şi purificat în laborator, după metodele expuse în literatură [1,2,3].

Ca agenţi antioxidanţi, s-au utilizat:

-2,6 di-terţ-butil fenol(DTBT) (reactiv FLUKA) utilizat drept captor de specii radicalice;

-2,5 difenilizobenzofuran (DPBF), preparat şi purificat în laborator după metodele expuse în literatură [4] utilizat drept un captor specific de oxigen singlet.

Rezultate şi discuţii

Prin iradierea cu radiaţie luminoasă integrală şi în prezenţa oxigenului atmosferic, spectrele de absorbţie în domeniul UV-VIS suferă modificări esenţiale : maximele de absorbţie în domeniul vizibil scad şi pot apare noi maxime în domeniile UV şi IR (TPP - Mg, TPP-Pd, TPP-Cu, Tpp-Pb, TBB-Ni, TPP-SnCl). O excepţie de

Chim. RODICA MARIANA ION , ZECASIN - Bucureşti, Chim. MARIE - STELUŢA TĂTARU , Institutul de Cercetări Chimice - Bucureşti

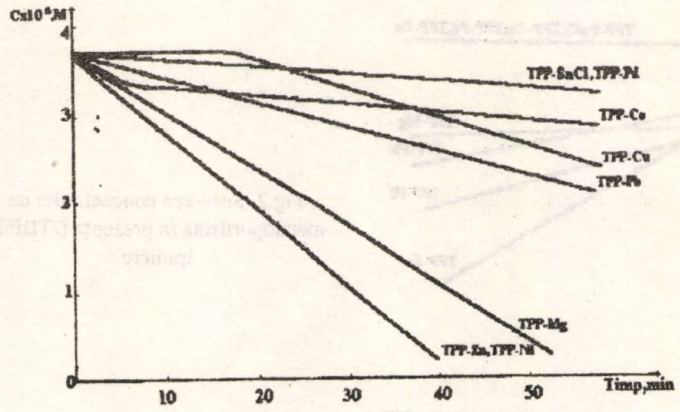


Fig.1. Scăderea concentraţiei de metaloporfirină la iradiere

la regulă o constituie TPP-Co, unde nu apar noi maxime de absorbţie în domeniul vizibil [9].

Reprezentând grafic dependenţa concentraţiei de metalporfirină în funcţie de timpul de iluminare, se obţin curbe a căror înclinaţie constituie o măsură a sensibilităţii la fotodegradare, a metaloporfirinelor studiate(fig.1)

Analizând spectrele de absorbţie ale metaloporfirinelor studiate, se poate constata că electronegativitatea metalului central joacă un rol esenţial în explicarea proceselor de fotodegradare, ce apar la această clasă de compuşi chimici.

In conformitate cu teoria celor patru orbitali [5], în cazul în care metalul central devine mai electronegativ, o parte din densitatea electronilor π localizaţi pe orbitalul p_{π} al metalului, se poate orienta spre ciclu, cauzând o creştere a energiei orbitalului a_{2u}, prin diminuarea electului conjugativ (are loc deci o stabilizare a orbitalului a_{2u}).

Deci, odată cu creşterea electronegativităţii metalului central, orbitalul p_{π} metalic devine mai conjugat cu ciclul porfirinic, stabilizând orbitalul a_{2u}. Are loc o creştere a gradului de delocalizare, dar şi a gradului de conjugare.

In urma ridicării gradului de conjugare la o porfirină are loc o scădere a vitezei de fotodegradare a acesteia.

Proprietăţile oxidative ireversibile ale metaloporfirinelor sunt guvernate de activarea sau dezactivarea sistemului de electroni π conjugaţi prin acţiunea electrostatică a macrociclului porfirinic.

Efectele inductive ale ionilor centrali din cavitatea porfirinei sunt majoritare faţă de efectele conjugative derivate din interacţiunea π porfirină - $\pi_{d\ (xz,\ yz)}$, toate acestea fiind corelate cu potenţialele monoelectronice de oxidare. Cu cât interacţiunea π porfirină - $\pi_{d\ (xy,\ yz)}$ este mai mare, gradul de conjugare porfirină - metal creşte, iar viteza de fotodegradare a metaloporfirinei scade.

Rezultatele sunt, de asemenea, în concordanţă şi cu potenţialele de oxidare monoelectronice ale metaloporfirinelor. Odată cu scăderea potenţialului de oxidare a metaloporfirinelor, creşte viteza de fotodegradare [6].

Transformările suferite de spectrul de absorbţie în vizibil la metaloporfirinele studiate , ca urmare a fotodegradării lor, se datoresc apariţiei unor produşi de fotooxidare cu proprietăţi de absorbţie diferite de ale metaloporfirinei.

Aşa cum se cunoaşte, în procesul de fotodegradare, sunt implicaţi radicali liberi($\overline{O_2}$, OH. , HO_2 etc.) precum şi oxigenul singlet($^1O_2$). [7,8] .

Experimental s-a constatat că reacţia de fotodegradare a metaloporfirinelor poate să implice numai unele, sau toate speciile active ale oxigenului. Aşa se explică că la unele metaloporfirine (TPP-Zn, TPP-Pb, TPP-Mg, TPP-Ni) reacţia de fotodegadare poate decurge în continuarre, chiar la adăugarea unui captor de radicali(DTBF) (fig. 2).

La adăugarea captorului de $^1O_2$ (DPBF) la unele metaloporfirine, are loc micşorarea vitezei reacţiei de fotodegradare (TPP-SnCl, TPP-Pd, TPP-Co) sau are loc o accelerare a reacţiei de fotodegradare

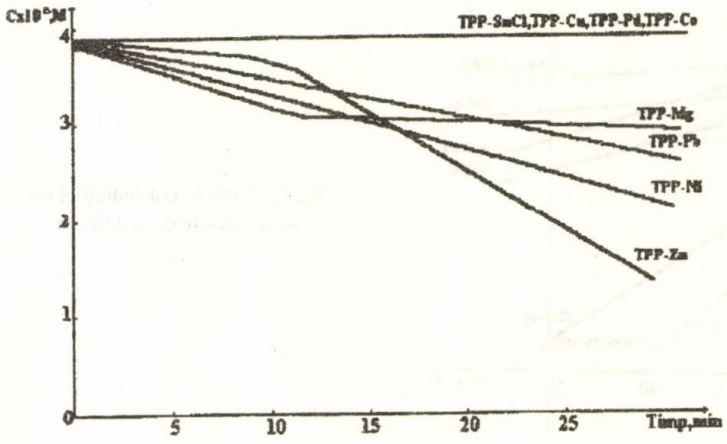


Fig.2. Scăderea concentraţiei de metaloporfirină în prezenţa DTBF la iradiere

(TPP-Ni, TPP-Mg, TPP-Zn, TPP-Pb, TPP-Cu)(fig.3).

In contextul celor afirmate, se poate spune că în seria metaloporfirinelor studiate, mecanismul de fotodegradare poate fi radicalic (la TPP-Cu, TPP-Pd, TPP-Co, TPP-Sn), deoarece aceste metale având orbitali d parţial ocupaţi activează ligandul porfirinic şi facilitează transferul electronic necesar producerii $O_2^{\dot{+}}$.

In acest caz mecanismul reacţiei de fotodegradare poate fi :

$$TPP\text{-}Me \xrightarrow{h\upsilon} {}^1TPP\text{-}Me^+ \quad (1)$$

$${}^1TPP\text{-}Me^* \longrightarrow {}^3TPP\text{-}Me^* \quad (2)$$

$${}^3TPP\text{-}Me^* + {}^3O_2 \rightarrow \quad TPP\text{-}Me^{\dot{+}} + O_2^{\dot{+}} \quad (3)$$

$$O_2^{\dot{+}} + TPP\text{-}Me^+ \rightarrow \text{ dioxetan } \rightarrow \text{ lanţ tetrapirolic} \quad (4)$$

In cazul metalelor Zn, Pb, Ni, mecanismul reacţiei de fotodegradare poate fi un mecanism fotosensibilizat, rolul esenţial jucându-l $^1O_2$.

Schema de reacţie este prezentată mai jos:

$$TPP\text{-}Me \xrightarrow{h\upsilon} {}^1TPP\text{-}Me^* \quad (1')$$

$${}^1TPP\_Me^* \rightarrow {}^3TPP\text{-}Me^* \quad (2')$$

$${}^3TPP\text{-}Me^* + {}^3O_2 \rightarrow {}^1O_2 + TPP\text{-}Me \quad (3')$$

$${}^1O_2 + TPP\text{-}Me \rightarrow \text{ dioxetan } \rightarrow \text{ lanţ tetrapirolic} \quad (4')$$

Pot exista şi cazuri în care concură ambele mecanisme (de exemplu TPP-Mg la care reacţia de fotodegradare se continuă chiar în prezenţa celor doi captori de oxigen singlet sau oxigen superoxid [9].

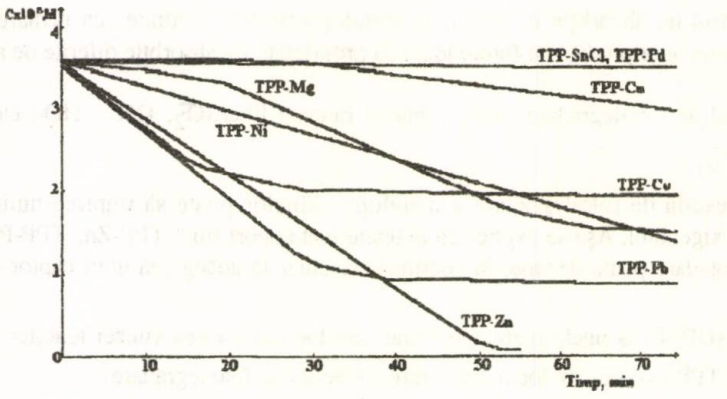


Fig.3. Scăderea concentraţiei de metaloporfirină în prezenţa DPBF la iradiere

Concluzii

Spectrele de absorbţie în vizibil ale soluţiilor de metaloporfirine se modifică în urma iluminării astfel : intensitatea benzii Soret scade, iar în regiunea lungimilor de undă mari apar alterări ale alurii benzilor şi intensităţilor lor.

Procesele de fotodegradare au loc în prezenţa oxigenului atmosferic, şi sunt ireversibile.

La o mai bună fotosensibilitate a metaloporfirinelor concură următorii factori:

- o electronegativitate ridicată a metalului central ;
- potenţiale de oxidare monoelectronice ridicate;
- un grad de conjugare porfirină - metal central, mare;

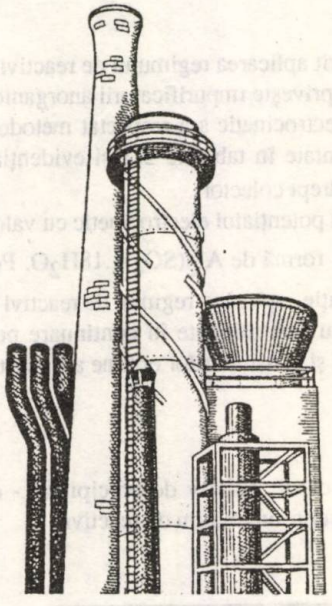
Mecanismul de fotodegradare al metaloporfirinei poate fi radicalic, fotosensibilizat sau complex în funcţie de specia sau speciile active , care concură la reacţie.

Procesul fotodegradării metaloporfirinelor în soluţie este deosebit de complex şi este necesar la elucidarea unor procese chimice şi biochimice.

Bibliografie

1. ADLER, A.D., J.Org.Chem., **32**, 1966, p.476.
2. BARNETT, G.H., HUDSON, M.F., şi SMITH, K.M., J.Chem.Soc. Perkin. Trans., **I**, 1975, p.1401.
3. ROTHEMUND, P., şi MENOTI, A.R., J.Amer.Chem.Soc., **70**, 1948, p.1808.
4. ADAMS, R. şi GOLD, M., J.Amer. Chem.Soc., **62**, 1940, p.2038.
5. SHELNUTT, J.A.M şi ORTIZ, V., J. Phys. Chem., **89**, 1985, p.4733.
6. BUCHLER, J.W. Angew.Chem., **98**, 1986, p.257.
7. TEODORESCU, L. şi ION, R.M., Rev. Chim., (Bucureşti), **41**, nr. 4., 1990, p.312
8. MAILLARD, P., KRANSZ, P., GIANNOTTI, C. şi GASPARD, S., " The 1St Int. Conf. on Photrochem. and Storage of Solar Energy", Londra, 1976.
9. ION, R.M., lucrare nepublicată

Intrat în redacţie : 5 IV 1990



LIGIA STOICA
RODICA CĂTUNEANU
GHEORGHE FILIP

Flotaţia speciilor Ba(Ra) SO_4 în scopul decontaminării soluţiilor reziduale impurificate cu Ra(II)

C.Z.: 546 - 86

The paper presents the results of the research performed for the Ra (II) separation from the complex composition solutions, in a HCO_3^- / CO_3^{2-} buffer system by Ba (Ra) SO_4 precipitation, followed by flotation.
The collector selection is supported by the electrokinetic potential determinations in two variants, while the precipitation - flocculation reagents optimum concentrations was established based on the experimental data got on a synthetic solution having the same Ra (II) concentration, 20pCi /l [1,2].

In lucrările anterioare [1,2] s-au prezentat aspectele teoretice care au stat la baza separării Ra(II) din ape reziduale şi condiţiile optime de purificare a apei de mină cu un conţinut de Ra(II) = 19,6 pCi /l.

In această lucrare se studiază separarea Ra(II) din soluţii reziduale cu compoziţie complexă (tabel 1), cu un rezidiu fix de 13,25 g/l în sistem tampon CO_3^{2-} / HCO_3^-, compoziţie care impune alegerea unui regim de reactivi fără a interveni asupra pH-ului.

Cercetări preliminare

Cercetările preliminare au urmărit aplicarea regimului de reactivi stabilit anterior pentru apa de mină cu compoziţie chimică simplă în ceea ce priveşte impurificatorii anorganici prezenţi (tabelul 1 - apa de mină).

In determinarea potenţialului electrocinetic s-a respectat metodologia şi timpul de maturare stabilit în [2]. Datele experimentale sunt prezentate în tabelele 2,3 şi evidenţiază posibilitatea folosirii laurilaminei acetat (LA) şi a romegalului CM (R) drept colectori.

Din tabelele 2 şi 3 se constată că potenţialul electrocinetic cu valoare minimă corespunde variantei a II-a [2], care introduce ionul SO_4^{2-} sub formă de $Al_2(SO_4)_3.18H_2O$. Pe baza acestor observaţii s-au efectuat teste de coprecipitare - floculare - flotaţie, aplicând regimul de reactivi indicat în tabelul 4.
Datele experimentale din tabelul 4 au fost utilizate în continuare pentru un studiu sistematic în vederea alegerii corecte a regimului de reactivi şi consumurilor optime ale acestora.

Regimul de reactivi

S-a urmărit variaţia concentraţiei fiecărui reactiv de precipitare - coagulare astfel ca randamentele de separare R%* să se menţină ridicate la consum minim de reactivi.

Prof. dr. ing. LIGIA STOICA şi Prof. dr. ing. RODICA CĂTUNEANU, Universitatea Politehnică - Bucureşti. Facultatea de Chimie Industrială, Ing. GHEORGHE FILIP, I.C.P.M.R.R. - Bucureşti.

Tabelul 1

CARACTERISTICILE PROBEI

Compoziţia	Proba studiată, g. l^{-1}	Apa de mină, g. l^{-1}
Suspensii	0,670	-
Ca^{2+}	-	0,009
Mg^{2+}	-	0,005
Na^{2+}	5,04	-
K^{+}	0,03	-
Fe^{2+}, Fe^{3+}	0,003	-
NO_3^{-}	0,022	-
Cl^{-}	1,767	0,852
HCO_3^{-}	2,281	0,147
CO_3^{2-}	3,120	0,116
SO_4^{2-}	0,010	0,036
PO_4^{3-}	-	-
Reziduu	13,250	0,760

Tabelul 2

POTEŢIALUL ELECTROCINETIC ξ IN CAZUL INTRODUCERII IONULUI SO_4^{-2} CA $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$.

($BaCl_2 \cdot 2H_2O$ = 200 mg/f; $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ = 264mg/l; $FeCl_3$ = 132,5 mg/l

Colector / Date experimentale	-	R=12,5 mg/l LA=12,5mg/l	R=25mg/l	LA=25mg/l
Deplasare X(cm)	1,7	0,6	1,9	1,4
Mobilitate $\mu 10^5 (cm^2.V^{-1}.s^{-1})$	6,61	2,75	7,39	5,44
$\xi.10^3$ (V)	552,58	194,78	617,78	454,77

Tabelul 3

POTENŢIALUL ELECTROCINETIC ξ IN CAZUL INTRODUCERII IONULUI SO_4^{2-} CA $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$

($BaCl_2 \cdot 2H_2O$ = 200mg/l; $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ = 450mg/l; $FeCl_3$ = 75mg/l

Colector / Date experimentale	-	R=12,5 mg/l LA=12,5mg/l	R=25mg/l	LA=25mg/l
Deplasare X(cm)	0,9	0,4	0,3	0,1
Mobilitate $\mu 10^5 (cm^2.V^{-1}.s^{-1})$	3,5	1,55	1,2	0,38
$\xi.10^3$ (V)	292,6	129,6	96,9	31,8

In tabelele 5, 6, 7 se pot observa valorile randamentelor de separare în funcţie de raportul Ba^{2+}: SO_4^{2-} determinat de o variaţie a concentraţiei $BaCl_2.2H_2O$.

Din examinarea rezultatelor experimentale se constată că la un consum de 200 mg/l $BaCl_2.2H_2O$ se obţine un randament de separare maxim pentru raportul molar Ba^{2+}:SO_4^{2-} = 1:1, 1, la consumul de 100mg/l $BaCl_2 . H_2O$, randamentul maxim corespunde raportului Ba^{2+}:SO_4^{2-} = 1:1,37, iar la consumul de 65 mg/l $BaCl_2.2H_2O$, la raportul Ba^{2+}:SO_4^{2-} = 1:2,2.

Tabelul 4

RANDAMENTUL DE SEPARARE AL Ra(II) IN VARIANTA a II-a [2]

$C_{oRa(II)}$ = 20pCi /l

Nr. det.	Reactivi în ordinea de tratare, $mg.l^{-1}$						CtRa(II)pCi /l	R,%
	$BaCl_2.2H_2O$	Gelatină	$Al_2(SO_4)_3.18H_2O$	$FeCl_3$	R	LA		
1	200	33	450	75	12,5	12,5	2,1	88,5
2	200	33	450	75	25	25	2,6	84
3	200	33	450	75	50	25	1,4	93
4	200	33	450	75	6,25	6,25	1,0	95
5	100	33	225	37,5	25	25	3,2	84
6	122	33	350	80	25	25	1,8	91
7	65,8	33	350	80	25	25	1,0	95
8	65,8	33	350	80	6,25	6,25	1,5	92,5

Tabelul 5

INFLUENȚA CONCENTRAȚIEI $Al_2(SO_4)_3.18H_2O$ ASUPRA RANDAMENTULUI DE SEPARARE A Ra(II) LA CONCENTRAȚIA $BaCL_2.2H_2O$ de 200mg/l; C_o=20pCi /l; (gelatină = 33mg/l; $FeCl_3$ = 75mg/l; LA = 12,5mg/l; R = 12,5mg/l

Nr.det.	$Al_2(SO_4)_3$. $18H_2O$ mg/l	raport molar $Ba^{2+}:SO_4^{2-}$	CtRa(II)pCi /l	R,%
1	400	1 : 2,2	1,7	91,5
2	300	1 : 1,65	1,7	91,5
3	250	1 : 1,37	1,2	94
4	220	1 :1,21	1,2	94
5	200	1 :1,1	1,1	94,5

Tabelul 6

INFLUENȚA CONCENTRAȚIEI $Al_2(SO_4)_3.18H_2O$ ASUPRA RANDAMENTULUI DE SEPARARE A Ra(II) LA CONCENTRAȚIA $BaCl_2.2H_2O$ DE 100mg/l; C_o = 20 pCi /l (gelatină = 33mg/l; $FeCl_3$ = 75mg/l; LA = 12,5mg/l; R= 12,5mg/l)

Nr.det.	$Al_2(SO_4)_3$. $18H_2O$ mg/l	raport molar $Ba^{2+}:SO_4^{2-}$	CtRa(II)pCi /l	R,%
1	200	1 : 2,2	1,5	92,5
2	150	1 : 1,65	1,7	91,5
3	125	1 : 1,37	1,2	94
4	110	1 :1,21	1,6	92
5	100	1 :1,1	2,1	98,5

Comparând aceste date se constată că randamentul de separare maxim (95%) se obţine pentru o concentraţie $BaCl_2.2H_2O$ de 65mg/l la raportul $Ba^{2+}:SO_4^{2-}$ = 1:2,2 apropiat de cel obţinut la concentraţia $BaCl_2.2H_2O$ de 200 mg/l la raportul molar $Ba^{2+}:SO_4^{2-}$ = 1:1,1.

In consecinţă se poate alege unul din cele două rapoarte, având în vedere evitarea impurificării cu ioni SO_4^{2-} în cazul unui consum minim de $BaCl_2.2H_2O$.

Influenţa concentraţiei $FeCl_3$ asupra randamentului de separare a Ra(II) din apele reziduale pentru consum de 200 mg/l şi respectiv 100 mg/l $BaCl_2.2H_2O$ este redată în tabelele 8 şi 9.

$$*R\% = \frac{Co - Ct}{Co} 100, \text{ unde:}$$

Co = concentraţia iniţială a agentului impurificator

Ct = concentraţia reziduală, după flotaţie

Din examinarea rezultatelor rezultă că un consum de 50 mg/l $FeCl_3$ determină un randament de separare de 93,5% în cazul folosirii a 200 mg/l $BaCl_2.2H_2O$ şi a unui randament de 90% în cazul folosirii a 100 mg/l $BaCl_2.2H_2O$.

Pe baza rezultatelor obţinute în lucrare [2] precum şi a celor obţinute în această lucrare s-a propus o schemă de separare a Ra(II) prin coprecipitare ca $Ba(Ra)SO_4$ urmată de flotaţie (fig. 1)

Tabelul 7

INFLUENŢA CONCENTRAŢIEI $Al_2(SO_4)_3.18H_2O$ ASUPRA RANDAMENTULUI DE SEPARARE A Ra(II) LA CONCENTRAŢIA $BaCl_2.2H_2O$ DE 65mg/l; C = 20 pCi /l; (gelatină = 33mg/l; $FeCl_3$ = 75mg/l; LA 12,5mg/l; R = 12,5mg/l)

Nr.det.	$Al_2(SO4)_3$. $18H_2O$ mg/l	raport molar $Ba^{2+}:SO_4^{2-}$	CtRa(II)pCi /l	R,%
1	180	1 : 2,2	1,0	95
2	81,25	1 : 1,65	2,3	88,5
3	71,50	1 : 1,37	2,0	90
4	65,0	1 :1,1	1,8	91,0

Tabelul 8

INFLUENŢA CONCENTRAŢIEI $FeCl_3$ ASUPRA RANDAMENTULUI DE SEPARARE A Ra(II), LA C_o = 20pCi /l $BaCl_2.2H_2O$ = 200mg/l (gelatină = 33mg/l; $Al_2(SO_4)_3.18H_2O$ = 200mg/l; R = 12,5mg/l); LA=12,5mg/l

Nr. det.	$FeCl_3$mg/l	CtRa(II) pCi /l	R,%
1	75	1,7	91,5
2	50	1,3	93,5
3	25	1,4	93
4	-	1,8	91

Tabelul 9

INFLUENŢA CONCENTRAŢIEI $FeCl_3$ ASUPRA RANDAMENTULUI DE SEPARARE A Ra(II) C_o = 20 pCi /l; $BaCl_2.2H_2O$=100mg/l ,(gelatină = 33mg/l; LA 12,5mg/l; R = 12,5mg/l)

Nr. det.	$FeCl_3$mg/l	CtRa(II) pCi /l	R, %
1	75	2,1	88,5
2	50	2,0	90,0
3	25	1,0	95,0
4	-	1,3	93,5

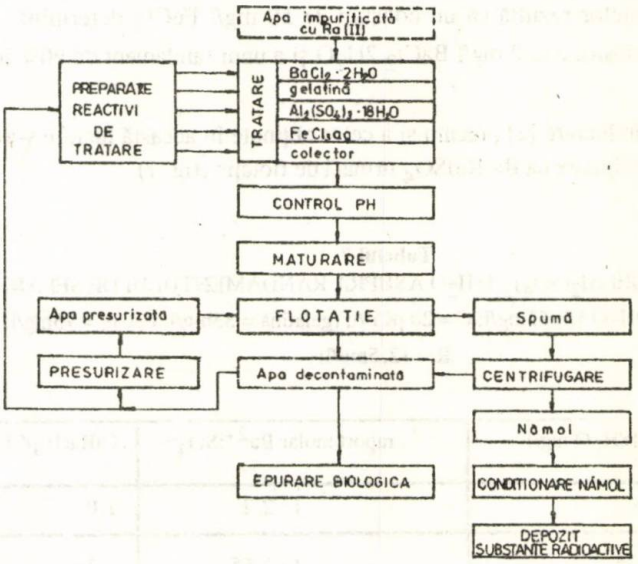


Fig. 1 Schema tehnologică de separare a Ra(II) din soluţii reziduale

Concluzii

Cercetările efectuate au evidenţiat posibilitatea separării Ra(II) din apele reziduale, printr-un procedeu complex de coprecipitare - flotaţie, precum şi influenţa următorilor factori, asupra randamentului de separare:

- natura reactivului de precipitare;
- reactivii de coagulare - flotaţie;
- natura reactivului colector;
- raportul molar Ba^{2+}:SO_4^{2-}

Studiile au fost axate pe două variante de flotaţie, care diferă prin reactivul folosit pentru introducerea ionului SO_4^{2-}:

varianta I - $Na_2SO_4.10H_2O$

varianta II - $Al_2(SO_4)_3.18H_2O$

Rezultatele atestă faptul că varianta a II a, conduce la randamente de separare superioare variantei I, ca şi faptul că proba cu compoziţia prezentată în tabelul 1 tratată cu reactivi în ordinea $BaCl_2$, gelatină, $Al_2(SO_4)_3$, $FeCl_3$, laurilamină acetat şi rom egal CM nu necesită corectarea pH-ului.

Purificarea apelor contaminate cu Ra(II) prin procedeul coprecipitare - flotaţie, prezintă unele avantaje faţă de procedeele clasice de precipitare - decantare şi anume:

- ciclul de epurare redus (60 min);
- eliminarea iazurilor de decantare, care ocupă suprafeţe mari;
- evitarea contaminării solului;
- reducerea conţinutului de Ra(II) sub limitele impuse de normale în vigoare.

Bibliografie

1. STOICA, L., CĂTUNEANU, R., şi FILIP, G., Conferinţa de Chimie şi Inginerie Chimică, Institutul Politehnic Bucureşti, 1991
2. STOICA, L., CĂTUNEANU, R. şi OPRESCU, I., Conferinţa de Chimie şi Inginerie Chimică, Institutul Politehnic Bucureşti, 1991
3. MINDRU, I., CECĂREANU, D.M., Chimia coloizilor şi suprafeţelor. Metode experimentale. Ed. Tehnică, Bucureşti, 1976
4. LEJA, I., "Surface Chemistry of Froth Flotation", Plenum Press, New York, 1982
5. *** International Comission on Radiological Protection" Annual limits on intakes (ALI) end derived eir concentrations (DAC) for members of the publice". ICRP Publication 39, Pergamon Press, Oxford, 1984.

Intrat în redacţie: 8.V.1992

recenzii

I. CRĂCIUN, V. LENCU şi S. CALOTĂ: **Stabilirea şi prevenirea cauzelor de incendii,** Ed. Tehnică, Bucureşti, 1993

1. Sub egida Editurii Tehnice a apărut recent lucrarea "Stabilirea şi prevenirea cauzelor de incendii", având ca autori pe general-maior ing. Crăciun Ionel, colonel ing. Lencu Victor şi maior ing. Calotă Sorin.
2. Apariţia lucrării umple un gol resimţit de multă vreme în sfera lucrărilor de specialitate, destinate explicării modalităţilor de iniţiere a incendiilor, fenomene destructive cu implicaţii sociale şi economice majore.
3. Sunt abordate cu profesionalism şi nivel tehnic riguros fenomenele fizico-chimice ce însoţesc iniţierea incendiilor, precum şi noţiuni esenţiale privind combustibilitatea materialelor şi evoluţia incendiilor.
4. Se propune o variantă îmbunătăţită de clasificare a surselor de aprindere, fundamentată ştiinţific, precum şi puncte de vedere proprii în unele probleme controversate în literatura de specialitate străină.
5. De un interes aparte sunt exemplele de incendii tipice, dar mai ales capitolul destinat incendiilor intenţionate şi profilul psihic al piromanului, subiecte "tabu" până în acest moment.
6. Toate aspectele prezentate se bazează pe experimentări riguroase, efectuate majoritatea cu participarea autorilor, în laboratoarele institutului de cercetări al pompierilor români sau în colaborare cu prestigioase institute naţionale de cercetări.
7. Lucrarea prin modul de abordare a tematicii propuse este utilă atât pentru factorii de decizie şi specialiştii cu atribuţii pe linie de prevenire şi stingere a incendiilor în cadrul administraţiei locale, agenţi economici şi instituţii, cât şi pentru publicul larg.

Nelia MIHĂILĂ

ŞERBAN ION BLEJOIU
PETRE OSICEANU
NICOLAE STĂNICĂ
MIHAI VASS
TRAIAN CIOROIANU
VICTORIA VĂDEANU

Influenţa condiţiilor de precipitare asupra gradului de reducere a nichelului din catalizatorii de $NiO - Al_2O_3$

C.Z.: 541. 128

The nickel reduction degree in three series of $NiO-Al_2O_3$ catalysts obtained by precipitation were determined. The precipitation reagents influence, the NiO/Al_2O_3 ratio in the solution and the impact of the reduction temperature and duration upon the reduction degree were studied. The dependence between the catalytic activity and the NiO/Al_2O_3 ratio in the solution were also determined.

Catalizatorii de nichel au o largă utilizare în procesele chimice, de la obţinerea gazelor de sinteză prin reformarea cu abur a hidrocarburilor şi în diverse sinteze organice, la hidrogenări , dehidrogenări etc. [1,2]. Pentru metanarea oxizilor de carbon din gazul de sinteză pentru amoniac se folosesc, de asemenea, catalizatori de nichel. Aceştia conţin nichel ca fază activă, suportat pe un substrat inert, precum alumina, caolinul sau aluminatul de calciu. Unele reţete conţin fie magnezie, fie oxid de crom ca promotori sau stabilizatori. Concentraţia oxidului de nichel din catalizatori este unul dintre factorii care determină activitatea, însă reductibilitatea oxidului de nichel este la fel de importantă.

Aceasta depinde atât de procedeul de preparare (precipitare, impregnare, amestecare), de tratamentele termice ulterioare, cât şi de natura suportului utilizat [3,4]. În cazul suportului de alumină, atât la precipitare cît şi în timpul tratamentelor termice apar legături de tărie variabilă între componenţi [5—8].

Scopul acestei lucrări a fost studiul influenţei condiţiilor de precipitare a nichelului (natura reactivilor de precipitare, raportul NiO/Al_2O_3 din soluţii) asupra gradului de reducere a nichelului în catalizatorii formaţi. Pentru catalizatori obţinuţi prin două metode de precipitare (cu carbonat de sodiu şi cu bicarbonat de amoniu) a fost determinată şi activitatea catalitică.

1. Partea experimentală

1.1 *Procedeele de precipitare utilizate*

1.1.1 Introducerea într-o soluţie de 10% carbonat de sodiu a unei soluţii de azotaţi de nichel şi de aluminiu, pH descrescător, pH-ul final fiind 7,5.

In soluţia de azotaţi raportul în greutate NiO/Al_2O_3 a fost r=2, 3, 4, 5, 6 şi 8,5. Precipitarea s-a făcut la 70^oC, sub agitare continuă. Concentraţia NiO în soluţia de azotaţi a fost în toate cazurile 20g/l.

1.1.2. Precipitarea la *p*H crescător, la 70^oC, sub agitare continuă, prin adăugarea soluţiei de sodă 10%, într-o soluţie de azotaţi de nichel şi de aluminiu, raportul în greutate NiO/Al_2O_3 în soluţie fiind r=1, 2, 3, 4, 5, 6, 8, 10şi 15. Concentraţia NiO în soluţia de azotaţi a fost în toate cazurile 20g/l.

1.1.3. Precipitarea la 70^oC, sub agitare continuă, prin adăugarea unei soluţii de bicarbonat de amoniu 5% într-o soluţie de azotaţi de nichel şi de aluminiu, raportul în greutate NiO/Al_2O_3 în soluţie fiind r=1, 2. 3, 4, 5 şi 6. Concentraţia NiO în soluţia de azotaţi a fost în toate cazurile 20 g/l.
Precipitarea s-a făcut la *p*H crescător, *p*H-ul final fiind 7, 5.

Dr. ing. ŞERBAN ION BLEJOIU, chim. TRAIAN CIOROIANU, ing. VICTORIA VĂDEANU, CHIMENERG S.A.-Craiova. Dr.fiz. PETRE OSICEANU, fiz. NICOLAE STĂNICĂ şi dr. chim. MIHAI VASS, Academia Română - Bucureşti. Institutul de Chimie Fizică.

1.2. *Pregătirea probelor de catalizatori*

Pentru toate probele procedeul de obţinere a avut următoarele etape [9]:

a) reacţia dintre o soluţie de nichel şi de aluminiu şi un reactant bazic, aşa cum s-a descris la 1.1, urmată de filtrare, uscare la 110°C, calcinare 3 h la 350°C, spălarea amestecului de oxizi de nichel şi de aluminiu la 70°C, raport apă: solid = 10:1, pentru îndepărtarea azotatului de sodiu sau de amoniu, uscare;

b) omogenizarea prin măcinare a materialului obţinut la a) cu 30% liant hidraulic (aluminaţi de calciu) cu 2% grafit şi cu hidroxid de aluminiu (hidrargilit), urmată de umectare, granulare, tabletare şi tratament hidrotermic (abur 8 ata) pentru întărirea liantului hidraulic. Dozajele au fost făcute, încât concentraţia NiO în probele de catalizatori să fie 20%.

Cele trei serii de catalizatori, obţinute prin cele trei procedee de precipitare au fost reduse în hidrogen la mai multe temperaturi şi durate, după care s-au determinat gradele de reducere a nichelului prin metoda permeametrului de curent alternativ. Pentru determinarea activităţii catalitice reducerea s-a făcut în condiţii standard pentru toate probele.

1.3. *Metode de caracterizare*

1.3.1. Determinarea gradelor de reducere a nichelului.

Metoda utilizată pentru determinarea gradului de reducere a nichelului se bazează pe măsurarea variaţiei susceptibilităţii magnetice a probelor utilizând permeametrul de curent alternativ [10].

Două bobine secundare identice, înfăşurate în opoziţie una în raport cu cealaltă, sunt introduse în câmpul magnetic omogen al unei bobine primare. In acest caz tensiunile electromotoare (t.e.m.) induse în cele două bobine sunt egale şi în sens contrar, astfel că t.e.m. totală se anulează.

Dacă într-una din bobinele secundare se introduce o probă magnetică, sistemul se dezechilibrează şi t.e.m. rezultantă capătă o valoare finită, nenulă, care variază cu magnetizarea probei şi cu intensitatea câmpului magnetic produs de primar. Modificând intensitatea curentului în bobina primară şi în consecinţă şi intensitatea câmpului magnetic al acesteia, se poate obţine magnetizarea la saturaţie a probei, σ_S, mărime ce serveşte la determinarea gradului de reducere a probei (folosind drept etalon nichel metalic). Astfel, se determină parametrii de interes σ_S şi μ/k, pentru diferite valori ale câmpului magnetic H_i, utilizând expresia:

$$\sigma_i \left(\frac{H_i}{T}\right) = \sigma_S \left[\coth \left(\frac{\mu H_i}{KT}\right) - \frac{KT}{\mu H_i} \right] ; (i = 1. \ldots . 15),$$

unde:

σ_i este valoarea experimentală obţinută prin magnetizare la un câmp dat;

σ_S - valoarea magnetizării de saturaţie;

H_i - valoarea câmpului magnetic la care s-au efectuat determinările;

K - constanta lui Boltzmann;

T - temperatura absolută;

μ - momentul magnetic al atomului de nichel.

Magnetizarea la saturaţie, σ_S, este proporţională cu numărul de atomi de nichel (N) din probă: σ_S - μN. Folosindu-se o probă de nichel de masă cunoscută pentru care se determină magnetizarea la saturaţie $\sigma_S{}^0 = \mu N_0$ (unde N_0 este numărul de atomi de nichel dintr-un gram de nichel), masa probei supusă analizei fiind (m) şi concentraţia totală a nichelului în probă (c), căreia îi corespund N_t atomi de nichel, gradul de reducere se calculează cu relaţia:

$$\alpha = \frac{N}{N_t} \cdot 100 = \frac{N}{mcN_0} \cdot 100 = \frac{\sigma_S}{m.c.\sigma^0{}_S} \cdot 100$$

1.3.2. *Determinarea activităţii catalitice*

Pentru aprecierea activităţii catalitice a tuturor probelor s-a folosit metoda de testare dinamică în strat fix, expresia utilizată pentru exprimarea cantitativă a acesteia fiind cea a vitezei globale de reacţie [11,12].

Probele de catalizatori au fost testate într-o instalaţie de tip Naki, reacţia fiind:

$$CO_2 + 4H_2 \quad CH_4 + 2H_2O$$

In figura 1 este prezentată schema de principiu a instalaţiei de testare.

In reactor s-a introdus, între două straturi de material inert de granulaţie 1,6-2,3 mm, un amestec de $2,5cm^3$ catalizator cu $7,5cm^3$ material inert de aceeaşi granulaţie.

Probele au fost reduse iniţial 6 ore la 350°C în curent de hidrogen, la viteza spaţială de 75 $000h^{-1}$. Testele de activitate catalitică au fost efectuate la temperaturile de 250, 275 şi 300°C, utilizând un amestec de gaze cu compoziţia % vol.: 87% H_2, 9% N_2, 4% CO_2, viteza spaţială 75 $000h^{-1}$.

Analiza reactanţilor şi a produşilor de reacţiei s-a făcut cromatografic. Viteza de reacţie v_r, s-a exprimat atât în funcţie de dioxidul de carbon consumat, cât şi în funcţie de metanul format, utilizându-se media celor două valori.

2. Rezultate şi discuţii

In figurile 2-4 este redată dependenţa gradului de reducere a nichelului de raportul în greutate NiO/Al_2O_3 din soluţie, pentru patru temperaturi de reducere, timpul de reducere fiind în toate cazurile opt ore.

Se constată o creştere moderată a gradului de reducere cu creşterea raportului NiO/Al_2O_3 în cele trei serii de catalizatori, pentru temperaturile de 250 şi 300°C. La 350 şi 400°C, creşterea este mai accentuată, însă temperatura de reducere este factorul determinant.

La 350°C, dar mai ales la 400°C gradele de reducere în toate cazurile sunt mult mai mari decât pentru 250-300°C.

Se mai poate observa că pentru probele obţinute prin precipitare cu soluţie de carbonat de sodiu, gradele de reducere chiar şi la 400°C nu depăşesc 60%. La probele precipitate cu soluţie de bicarbonat de amoniu creşterea cu temperatura este spectaculoasă, gradul de reducere ajungând aproape de 100% pentru rapoarte NiO/Al_2O_3 mai mari de 4.

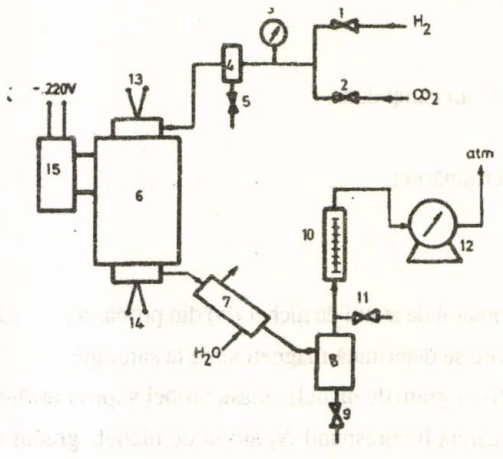


Fig. 1 Schema de principiu a instalaţiei utilizate pentru testarea catalizatorilor de metanare a oxizilor de carbon: 1,2,5,9,11-ventile; 3-manometru; 4-filtru; 6-reactor; 7-condensator; 8-separator de picături; 10- rotametru; 12-contor de gaz; 13, 14-termocuple; 15-regulator temperatură reactor

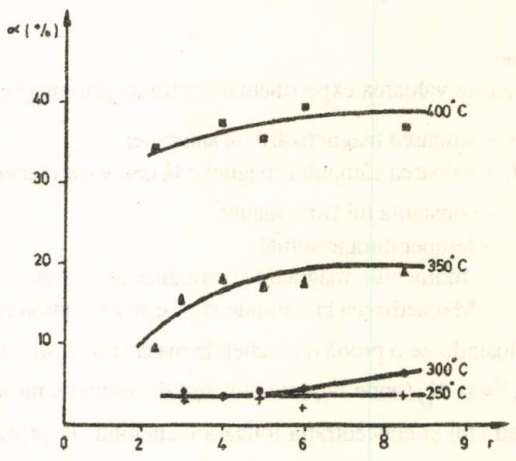


Fig.2 Gradele de reducere α(%), în funcţie de raportul $r = NiO/Al_2O_3$, pentru probele obţinute prin precipitare cu Na_2CO_3 la *p*H descrescător

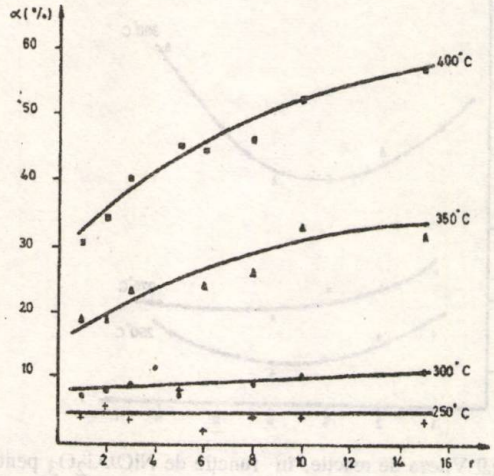


Fig.3 Gradele de reducere α(%), în funcţie de raportul r=NiO/Al_2O_3, pentru probele obţinute prin precipitare cu Na_2CO_3 la *p*H crescător

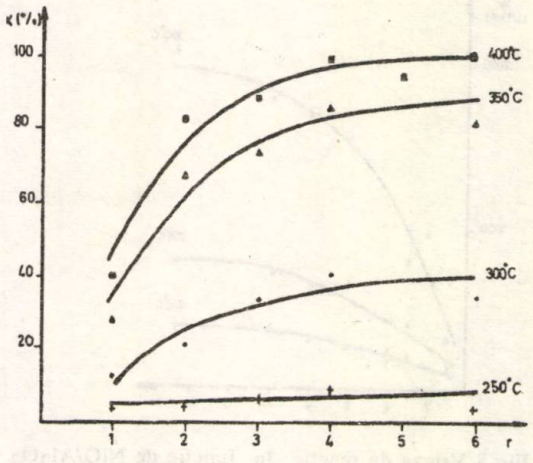


Fig.4 Gradele de reducere α(%), în funcţie de raportul r=NiO/Al_2O_3, pentru probele obţinute prin precipitare cu NH_4HCO_3 la *p*H crescător

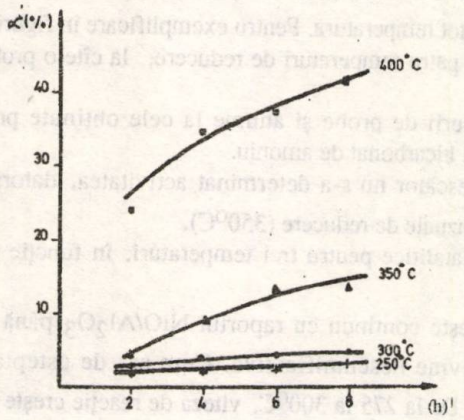


Fig.5 Gradele de reducere α(%), în funcţie de timpul de reducere, *l*a proba precipitată Na_2CO_3, la *p*H descrescător, r=3

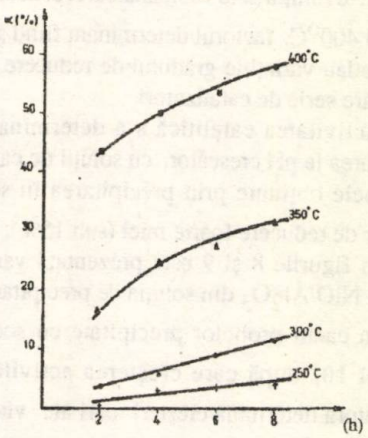


Fig.6 Gradele de reducere α(%), în funcţie de timpul de reducere, *l*a proba precipitată Na_2CO_3, la *p*H crescător, r=15

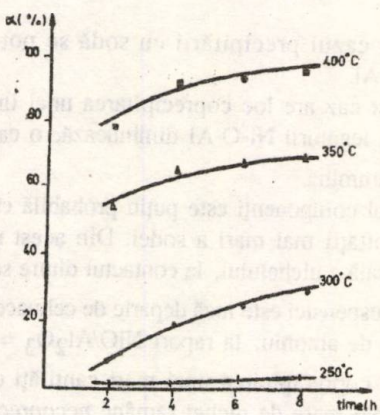


Fig.7 Gradele de reducere α(%), în funcţie de timpul de reducere, la proba precipitată cuNH_4HCO_3, la *p*H crescător, r = 5

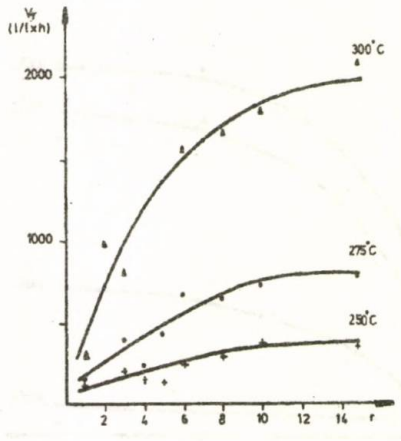


Fig.8 Viteza de reacţie, în funcţie de NiO/Al_2O_3 pentru probele precipitate cu Na_2CO_3 la *p*H crescător

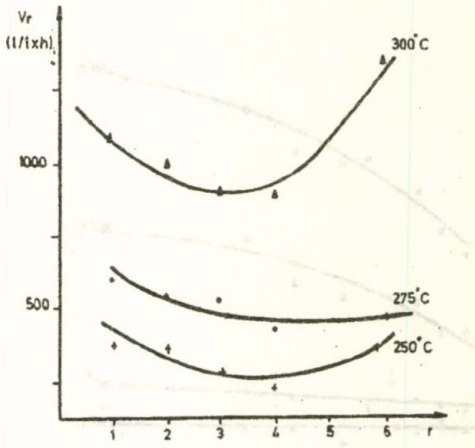


Fig.9 Viteza de reacţie, în funcţie de NiO/Al_2O_3 pentru probele precipitate cu NH_4HCO_3 la *p*H crescător

In ceea ce priveşte variaţia gradului de reducere cu timpul de reducere, pentru toate probele din cele trei serii, evoluţia este asemănătoare, constatându-se creşteri mici la 250 şi 300°C şi creşteri mai accentuate la 350 şi 400°C, factorul determinant fiind şi de această dată tot temperatura. Pentru exemplificare în figurile 5-7 se redau variaţiile gradului de reducere cu timpul pentru patru temperaturi de reducere, la cîte o probă din fiecare serie de catalizatori.

Activitatea catalitică s-a determinat doar la două serii de probe şi anume la cele obţinute prin precipitarea la pH crescător, cu soluţii de carbonat de sodiu şi bicarbonat de amoniu.

La probele obţinute prin precipitarea în sodă la *p*H descrescător nu s-a determinat activitatea, datorită gradelor de reducere foarte mici (sub 15%), la temperaturile uzuale de reducere (350°C).

In figurile 8 şi 9 este prezentată variaţia activităţii catalitice pentru trei temperaturi, în funcţie de raportul NiO/Al_2O_3 din soluţia de precipitare.

In cazul probelor precipitate cu sodă activitatea creşte continuu cu raportul NiO/Al_2O_3 până la raportul 10, după care creşterea activităţii catalitice devine nesemnificativă. Cum era de aşteptat, temperatura determină creşteri mari ale vitezelor de reacţie. De la 275 la 300°C, viteza de reacţie creşte de peste două ori.

Pentru probele obţinute prin precipitare cu bicarbonat de amoniu, evoluţia vitezelor de reacţie este diferită de cazul anterior. Până la raportul $NiO/Al_2O_3 = 3$, viteza de reacţie scade, atingând un minim la raport 3,5, apoi creşte continuu până la raportul 6. Şi de această dată viteza de reacţie creşte accentuat cu temperatura.

Gradele de reducere mici în cazul precipitării cu sodă se pot atribui modului de formare a precipitatelor şi tăriei legăturii Ni-O-Al.

Se poate considera că în acest caz are loc coprecipitarea unei importante cantităţi de nichel. La creşterea raportului NiO/Al_2O_3 tăria legăturii Ni-O-Al diminuează, o cantitate din ce în ce mai mare de nichel venind mai greu în contact cu alumina.

Precipitarea pe rând a celor doi componenţi este puţin probabilă chiar şi în cazul precipitării la *p*H variabil crescător, din cauza alcalinităţii mai mari a sodei. Din acest motiv, chiar şi la raporturi mari NiO/Al_2O_3 are loc coprecipitarea locală a nichelului, la contactul dintre soluţia de sodă şi soluţia de azotaţi şi chiar dacă în întreaga masă *p*H-ul suspensiei este încă departe de cel necesar pentru precipitarea nichelului.

La precipitatrea cu bicarbonat de amoniu, la raport $NiO/Al_2O_3 = 1$, gradele de reducere sunt mai mici, ceea ce se poate explica prin coprecipitarea unei mari cantităţi de nichel. Pe măsură ce raportul NiO/Al_2O_3 creşte, o cantitate tot mai mare de nichel rămâne necoprecipitat. După precipitarea totală a aluminiului, nichelul precipită singur, datorită alcalinităţii mai mici a bicarbonatului de amoniu. Pentru a

întări această afirmaţie s-a preparat în laborator o soluţie de azotaţi în care $NiO/Al_2O_3 = 3$.

S-a efectuat o precipitare lentă cu bicarbonat de amoniu 5% pînă la *p*H=6, când s-a considerat că alumina a precipitat în totalitate. S-a filtrat şi s-a spălat precipitatul, iar în soluţia obţinută s-a dozat nichelul. S-a constatat că numai jumătate din nichelul prezent iniţial în soluţie a coprecipitat până la *p*H = 6.

3. Concluzii

S-au determinat gradele de reducere a nichelului la trei serii de catalizatori $NiO-Al_2O_3$, obţinuţi prin precipitare cu carbonat de sodiu şi cu bicarbonat de amoniu.

S-a constatat că gradele de reducere cresc continuu cu raportul NiO/Al_2O_3 din soluţie pentru toţi catalizatorii. Această creştere este mai accentuată la temperaturi de reducere mai mari.

Temperatura de reducere s-a dovedit a fi factorul determinant în variaţia gradelor de reducere, indiferent de reactanţii de precipitare sau de timpul de reducere.

Pentru probele obţinute prin precipitare cu soluţie de carbonat de sodiu, gradele de reducere, chiar şi la 400°C, nu depăşesc 60%. La probele precipitate cu soluţie de bicarbonat de amoniu creşterea cu temperatura este mare, gradul de reducere ajungând aproape de 100% pentru rapoarte NiO/Al_2O_3 mai mari de 4.

Timpul de reducere are o influenţă mai redusă asupra gradului de reducere, la toate probele.

Activitatea catalitică evoluează diferit în cazul precipitării cu sodă, faţă de probele obţinute prin precipitare cu bicarbonat de amoniu. Ea creşte continuu cu raportului NiO/Al_2O_3 la precipitarea cu sodă şi prezintă un minim la raportul 3,5 pentru probele precipitate cu bicarbonat de amoniu.

Activitatea catalitică este net mai mare la probele obţinute prin precipitarea cu sodă.

Bibliografie

1. xxx Catalyst Manual, Joint Unido-Roumania Centre, Bucarest, 1977
2. BRUN, P., Catalyse et Catalyseurs en Chimie Organique, Masson et C.ie Editeurs, Paris, 1970
3. DELMON, B., JACOBS, P.A. şi PONCELET, C., (editors) Preparation of Catalysts, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, 1976, p.429
4. xxx Catalyst Handbook, Wolfe Scientific Books, Londra, 1970, p. 119
5. MARCHIDAN, R., BUTUCELEA, A., CRAIU, M., MĂNĂILĂ, R şi TRUTIA, A., Rev. Chim.(Bucureşti) **38**, nr.1, 1987, p.57
6. CRAIU, M., MARCHIDAN, R. şi STĂNICĂ, N., Rev. Chim. (Bucureşti), **38**, nr. 11, 1987, p. 1007
7. NOSKOVA, S.P., BORISOVA, M.S. DZISKO, V.A., HISAMIEVA, S.G. şi ALABUJEV, I. A., Kim. i. Kataliz. , **15**, nr. 3, 1974, p. 592
8. DZISKO, V.A., Kim.i. Kataliz., **15**, nr.3, 1974, p.751
9. BLEJOIU, S.I., ŞTEFAN, E., POPA, O., ARTENE, G., CAPAC, D., BUCICĂ, M. şi POPA, G., Brevet RO nr. 82688, 1982
10. SELWOOD, P.W., Chemisorption and Magnetization, Academic Press, Londra, 1975
11. MUKHLYONOV, I.P., Catalyst Tehnology, Mir Publishers, Moscova, 1976

Intrat în redacţie: 25. IV. 1991

AURELIA VASILE
ANGELICA POPA
MIHAI CRUCEANU
ANIŞOARA BOLD
EVELINE POPOVICI

Schimb ionic pe zeoliţi sintetici NaX în prezenţă de substanţe tensioactive

C.Z. : 661. 183. 123

The paper presents the results of a detailed study upon the equilibrium and kinetics of the Ca^{2+} and Mg^{2+} ion exchange on NaX zeolite, in the presence of lineary alkylbenzene sodium sulphonate (LABS) and nonylphenylethoxylate (NF_8).

The experimental exchange isotherms showed that under the considered working conditions, the Ca^{2+} and Mg^{2+} equilibrium is not influenced by the neutral or anionic surfactants presence.

In as far as the exchange rate is concerned, a decrease as compared to the witness sample - but a differentiated one - is observed for both cations. The Ca^{2+} ion exchange rate is diminished more by the NF_8, while the one of the Mg^{2+} ion is decreased more by the LABS.

The surfactants presence in the system leads to a slight decrease of the exchange activation energy, this being an argument for the good washing behaviour of the detergents formulated with zeolites.

Consumul de detergenţi, aflat în continuă creştere, ridică serioase probleme de poluare a apelor naturale prin eutrofizare.Evitarea acestui pericol se poate face prin înlocuirea parţială a tripolifosfatului de sodiu în procesele de condiţionare a detergenţilor cu substanţe nepoluante [1,2] sau obţinerea detergenţilor nefosfatici.

Bazat pe valoarea ridicată a capacităţii de schimb faţă de ionii Ca^{2+} respectiv Mg^{2+}, precum şi pe cinetica rapidă a procesului de schimb ca înlocuitori ai tripolifosfatului de sodiu se folosesc frecvent zeoliţi sintetici. [3,4]. Cu toate acestea, până în prezent, nu s-a efectuat un studiu cinetic şi termodinamic detaliat al procesului de schimb ionic în prezenţă de substanţe tensioactive.

In această lucrare se cercetează echilibrul şi cinetica schimbului ionilor Ca^{2+} şi Mg^{2+} pe zeolit NaX în prezenţă de liniar alchilbenzen sulfonat de sodiu (LABS), respectiv nonilfeniletoxilat (NF_8).

Partea experimentală

Zeolitul sintetic NaX utilizat s-a caracterizat printr-un înalt grad de cristalinitate, raport Si:Al = 1,26, capacitate maximă de schimb ionic 6,3 mechiv/g zeolit anhidru , diametrul mediu al particulelor fracţiunii luate în lucru de $4,32 \cdot 10^{-4}$ cm.

In vederea efectuării schimbului, zeolitul s-a activat termic timp de 3 h la temperatura de 450°C. S-au folosit soluţii 0,1M $CaCl_2$, respectiv $MgCl_2$ şi un raport solid: lichid=1:50. Studiul procesului de schimb ionic s-a efectuat în condiţii statice la temperaturi de 20 respectiv 50°C.

Substanţele tensioactive, de calitate tehnică (LABS cu 35% substanţă activă ; NF_8 cu puritate de 92%), s-au introdus în soluţia de schimb şi apoi s-a făcut contactarea cu zeolitul NaX activat termic.

Izotermele de schimb şi cinetica procesului faţă de cei doi cationi luaţi în studiu, s-au determinat în aceleaşi condiţii, menţinând constantă concentraţia substanţei tensioactive. Atât studiul echilibrului cât şi a

Dr.chim. AURELIA VASILE, dr.chim. ANGELICA POPA, dr.ing. MIHAI CRUCEANU, dr.chim. ANIŞOARA BOLD şi dr.chim. EVELINE POPOVICI, Institutul Politehnic - Iaşi, Facultatea de Chimie.

cineticii procesului de schimb s-au efectuat în toate cazurile şi pe probe martor, respectiv în absenţa substanţei tensioactive.

Interpretarea rezultatelor

Influenţa naturii şi concentraţiei substanţei tensioactive asupra capacităţii de schimb a zeolitului NaX faţa de ionul Ca^{2+}, la temperaturi de 20, respectiv 50°C, este redată în figura 1.

Curbele 1 şi 1' arată că la ambele temperaturi, prezenţa LABS-ului în sistem, practic nu modifică valoarea capacităţii de schimb a zeolitului NaX, acesta legând aceeaşi cantitate de Ca^{2+} în domeniul concentraţiilor de 0,5-8 g substanţă tensioactivă / l.

Din curbele 2 şi 2' se constată că prezenţa NF_8 - ului în sistem duce la o uşoară diminuare a capacităţii de schimb ionic, datorată probabil moleculei sale neutre voluminoase, care împiedică accesul liber al ionilor Ca^{2+} în canalele şi cavităţile zeolitului.

Pe baza acestor rezultate, pentru studiul echilibrului şi cineticii procesului de schimb, s-a optat pentru concentraţia de 4 g substanţă tensioactivă la litru de soluţie.

Evidenţierea exactă a influenţelor exercitate de substanţa tensioactivă asupra echilibrului de schimb, s-a efectuat pe baza izotermelor de schimb experimentale redate în figurile 2a şi 2b

Se constată că practic stabilirea echilibrului pentru ionii Ca^{2+} şi Mg^{2+}, în condiţiile de lucru considerate, nu este influenţată de prezenţa substanţelor tensioactive anionice sau neutre.

Studiul cinetic al procesului de schimb a dus la rezultatele prezentate în figurile 3a, 3b, 4a şi 4b.

Este ştiut că, în cazul zeoliţilor, procesul de schimb ionic este controlat de difuziunea ionului în interiorul structurii şi poate fi interpretat cu ajutorul relaţiei Boyd - Adamson [5] :

$$U(t) = 1 - \left(\frac{6}{\pi^2}\right) \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{1}{n^2}\right) \exp(-n^2 B t) \qquad (1)$$

unde :

$B = \dfrac{\pi^2 D_1}{R^2}$ este un coeficient(frecvenţa caracteristică);

D_1 - coeficient aparent de difuziune;

t - timpul de schimb;

$U(t)$ - gradul de atingere a echilibrului la timpul t;

R - raza particulei de zeolit;

n - număr întreg.

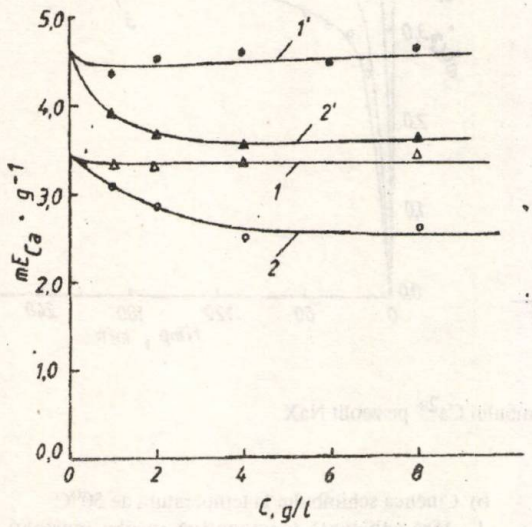


Fig.1. Variaţia capacităţii de schimb a zeolitului NaX faţă de ionul Ca^{2+} în funcţie de concentraţia substanţei tensioactive.
1 - LABS; t = 20°C; *1'* - LABS; t = 50°C;
2 - NF_8 ; t = 20°C; *2'* - NF_8 ; t = 50°C.

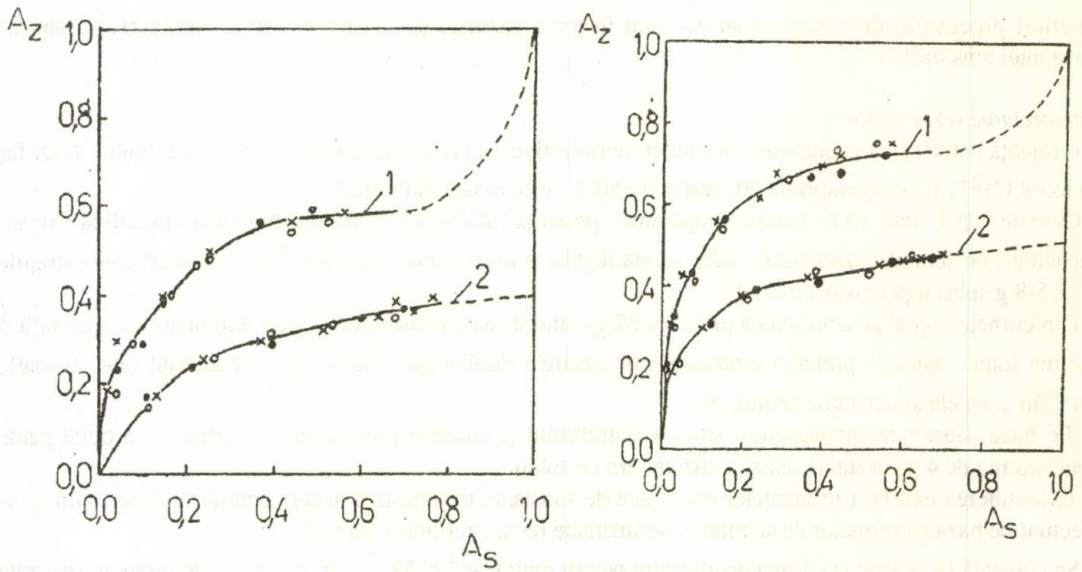


Fig.2. Izoterme de schimb experimentale pe zeolit NaX

a) Izoterma de schimb a ionului Ca^{2+} : curba *1*, t =20°C; ● - fără substanţă tensioactivă; x - în prezenţă de LABS; ○ - în prezenţă de NF_8 ; curba *2*, t = 50°C; ● - fără substanţă tensioactivă; x - în prezenţă de LABS; ○ - în prezenţă de NF_8

b) Izoterma de schimb a ionului Mg^{2+} : curba *1*, t = 20°C; ● - fără substanţă tensioactivă; x - în prezenţă de LABS; ○ - în prezenţă de NF_8 ; curba *2*, t = 50°C; ● - fără substanţă tensioactivă; x - în prezenţă de LABS; ○ - în prezenţă de NF_8

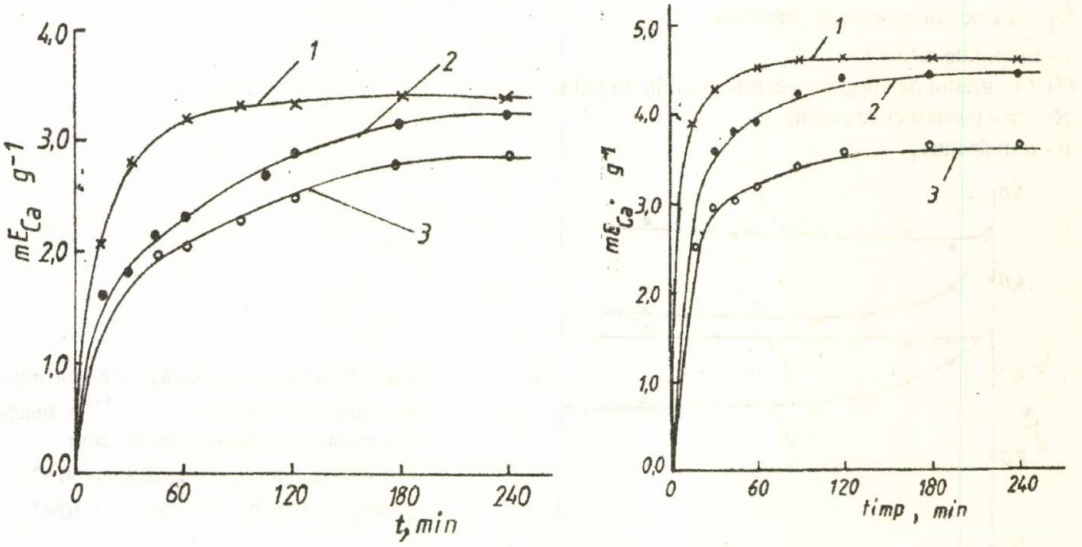


Fig.3. Cinetica schimbului Ca^{2+} pe zeolit NaX

a) Cinetica schimbului la temperatura de 20°C. *1* - fără substanţă tensioactivă (proba martor); *2*- în prezenţă de LABS; *3* - în prezenţă de NF_8

b) Cinetica schimbului la temperatura de 50°C *1* - fără substanţă tensioactivă (proba martor); *2*- în prezenţă de LABS; *3* - în prezenţă de NF_8

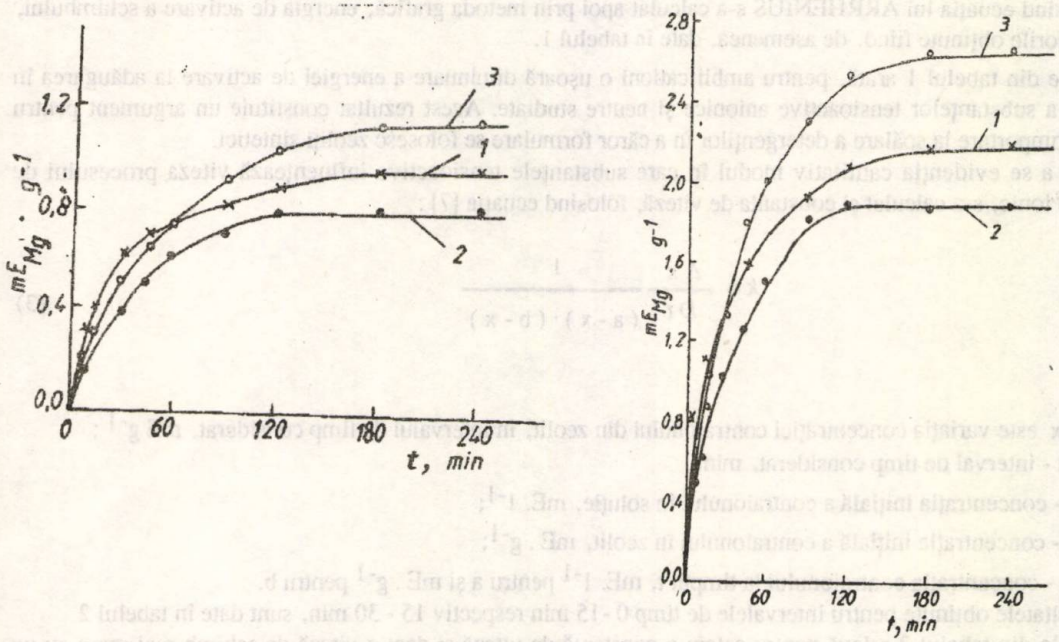


Fig.4. Cinetica schimbului ionului Mg^{2+} pe zeolit NaX

a) Cinetica schimbului la temperatura de 20°C
1 - fără substanţă tensioactivă (proba martor);
2 - în prezenţă de LABS ; *3* - în prezenţă de NF_8

b) Cinetica schimbului la temperatura de 50°C
1 - fără substanţă tensioactivă (proba martor);
2 - în prezenţă de LABS ; *3* - în prezenţă de NF_8

O confirmare practică a rolului determinant al difuziunii în particulă este respectarea unei dependenţe liniare $U(t) = k\sqrt{t}$.

Din datele experimentale s-a calculat $U(t)$ cu expresia:

$$U(t) = \frac{C_0 - C_t}{C_0 - C_\infty} \qquad (2)$$

unde :

C_0, C_t şi C_∞ sunt concentraţiile ionilor de zeolit la timpul zero(iniţial), la timpul t şi la echilibru.

Reprezentarea grafică $U(t) - \sqrt{t}$ a arătat în toate cazurile existenţa unei dependenţe liniare. Ca urmare, cu ajutorul tabelelor lui REICHENBERG [6] s-au determinat valorile parametrului $B \cdot t$ şi apoi, folosind metoda grafică s-a determinat coeficientul B. Coeficientul de difuziune aparent, D_1, calculat din ecuaţia

$B = \pi^2 D_1 / R^2$ pentru cei doi cationi luaţi în studiu, este prezentat în tabelul 1

Tabelul 1

VALORI CALCULATE ALE COEFICIENTULUI DE DIFUZIUNE APARENT ŞI ALE ENERGIEI DE ACTIVARE

Cation de schimb	Adaos	Coeficient de difuziune aparent, D_1 $cm^2 \cdot s^{-1}$		Energia de activare, cal. $iong^{-1}$
		t = 20°C	t = 50°C	
Ca^{2+}	-	$2,760\ 10^{-2}$	$6,710\ 10^{-12}$	5550
	LABS	$1,041\ 10^{-12}$	$2,461\ 10^{-12}$	5375
	NF_8	$1,014\ 10^{-12}$	$2,298\ 10^{-12}$	5111
Mg2+	-	$1,098\ 10^{-12}$	$2,366\ 10^{-12}$	4823
	LABS	$5,440\ 10^{-13}$	$1,074\ 10^{-12}$	4136
	NF_8	$4,510\ 10^{-13}$	$7,630\ 10^{-13}$	3285

Folosind ecuaţia lui ARRHENIUS s-a calculat apoi prin metoda grafică, energia de activare a schimbului, E_a, valorile obţinute fiind, de asemenea, date în tabelul 1.

Datele din tabelul 1 arată, pentru ambii cationi o uşoară diminuare a energiei de activare la adăugarea în sistem a substanţelor tensioactive anionice şi neutre studiate. Acest rezultat constituie un argument pentru buna comportare la spălare a detergenţilor în a căror formulare se folosesc zeoliţi sintetici.

Pentru a se evidenţia cantitativ modul în care substanţele tensioactive influenţează viteza procesului de schimb ionic, s-a calculat şi constanta de viteză, folosind ecuaţia [7] :

$$k = \frac{\Delta x}{D t} \frac{1}{(a - x) \cdot (b - x)} \qquad (3)$$

unde :

Δx este variaţia concentraţiei contraionului din zeolit, în intervalul de timp considerat, mE g^{-1} ;

Δ t - interval de timp considerat, min;

a - concentraţia iniţială a contraionului în soluţie, mE. l^{-1};

b - concentraţia iniţială a contraionului în zeolit, mE . g^{-1};

x - concentraţia contraionului la timpul t, mE. l^{-1} pentru a şi mE . g^{-1} pentru b.

Rezultatele obţinute pentru intervalele de timp 0 -15 min respectiv 15 - 30 min, sunt date în tabelul 2

Datele din tabelul 2 relevă pentru calciu o constantă de viteză şi deci o viteză de schimb mai mare cu un ordin de mărime decât în cazul magneziului.

In ceea ce priveşte influenţa adaosurilor de substanţe tensioactive se constată, pentru ambii cationi, o micşorare a vitezei reacţiei de schimb faţă de martor însă în mod diferit. Astfel, viteza de schimb a ionului Ca^{2+} este diminuată mai accentuat de NF_8 pe când a ionului Mg^{2+}, de LABS. Aceasta s-ar putea explica prin diferenţa de solubilitate a sărurilor formate de LABS cu cei doi cationi şi prin mărimea ionilor hidrataţi.

Tabelul 2

CONSTANTA DE VITEZĂ PENTRU REACŢIILE DE SCHIMB STUDIATE

Cation de schimb	Adaos	Constanta de viteză, min^{-1} ; valori medii			
		t = 20°C		t = 50°C	
		0 - 15 min	15 - 30 min	0 - 15 min	15 - 30 min
Ca^{2+}	-	$1,856\ 10^{-4}$	$1,069\ 10^{-4}$	$6,232\ 10^{-4}$	$2,836\ 10^{-4}$
	LABS	$1,223\ 10^{-4}$	$0,597\ 10^{-4}$	$2,562\ 10^{-4}$	$1,804\ 10^{-4}$
	NF_8	$1,047\ 10^{-4}$	$0,501\ 10^{-4}$	$1,360\ 10^{-4}$	$1,152\ 10^{-4}$
Mg^{2+}	-	$2,800\ 10^{-5}$	$1,44\ 10^{-5}$	$8,270\ 10^{-5}$	$3,880\ 10^{-5}$
	LABS	$1,300\ 10^{-5}$	$0,970\ 10^{-5}$	$5,250\ 10^{-5}$	$2,910\ 10^{-5}$
	NF_8	$1,880\ 10^{-5}$	$1,280\ 10^{-5}$	$6,830\ 10^{-5}$	$4,300\ 10^{-5}$

Concluzii

S-a efectuat un studiu cinetic şi termodinamic detaliat al procesului de schimb ionic pe zeolitul NaX cu scopul de a evidenţia influenţele exercitate de prezenţa substanţelor tensioactive în sistem. Rezultatele experimentale au arătat că în condiţiile studiate, stabilirea echilibrului de schimb în cazul ambilor cationi consideraţi, practic nu este influenţată de prezenţa substanţelor tensioactive anionice sau neutre.

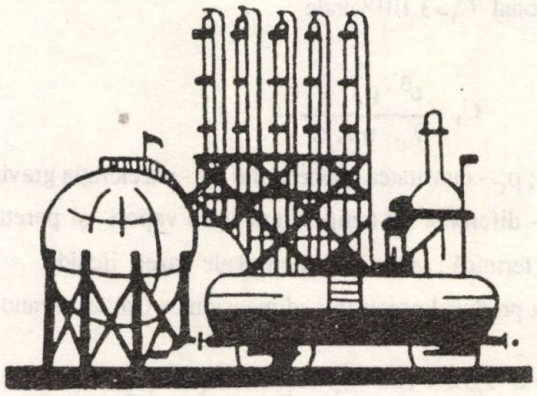
In ceea ce priveşte viteza de schimb, se constată, pentru ambii cationi, o micşorare faţă de martor însă în mod diferenţiat. Viteza de schimb a ionului Ca^{2+} este diminuată mai accentuat de NF_8, iar a ionului Mg^{2+}, de LABS.

Adăugarea în sistem a substanţelor tensioactive duce la o uşoară diminuare a energiei de activare a schimbului, fapt ce constituie un argument pentru buna comportare la spălare a detergenţilor în a căror formulări se află şi zeoliţi.

Bibliografie

1. POPOVICI, E., GRECU, M., POPA , A., VASILE, A., ALEXANDROAEI, M., CRUCEANU, M. şi DUMITRU, N., Revue Roumaine de Chimie, **32**, nr.7, 1987, p.707
2. POPOVICI, E., CRUCEANU, M., GRECU, M., VASILE, A. şi ALEXANDROAEI, M., Revue Roumaine de Chimie, **31**, nr.4, 1986, p.419
3. POPOVICI, E., CRUCEANU, M., POPA, A., VASILE, A. şi ALEXANDROAEI, M., Buletinul Institutului Politehnic Iaşi, fasc. supl., secţ. II, 1985, p.35.
4. SITTING, M., Chemical Technology Review, nr. 129, 1979
5. CRUCEANU, M., POPOVICI, E., BILBĂ, N., NAUM, N., VLĂDESCU, L. , RUSSU, R. şi VASILE, A., Site moleculare zeolitice, Ed. Ştiinţifică şi Enciclopedică, Bucureşti, 1986.
6. REICHENBERG, D., J. Am.Chem. Soc., **75**, 1953, p.589
7. GRIESSBACH, R., Teoria i practica ionogo obmena, Izdatelistvo Inostrannoi literaturî, Moscova, 1963, p.165.

Intrat în redacţie : 20 IX 1990



OCTAVIAN FLOAREA
IOAN PÂRJOL

Dimensionarea condensatoarelor verticale pentru amestecuri de vapori multicomponent

C.Z.: 66.048.28

In this paper an approach of heat transfer surface determination by condensation of multicomponent mixture inside vertical condensers is proposed. The calculation of heat transfer surface is done on the piston flow basis as well as on the equilibrium state of vapours and liquid of multicomponent mixture, as physical model.

Condensarea vaporilor unui amestec de substanţe total miscibile este diferită de condensarea vaporilor unui singur component. În cazul vaporilor monocomponent rezistenţa termică reprezentată de stratul de condensat, este singura rezistenţă semnificativă, pe când la vaporii amestecurilor total miscibile există în plus o rezistenţă termică în stratul de vapori datorită vitezelor diferite de difuziune ale componenţilor amestecului către filmul de condens.

Acest lucru a fost pus în evidenţă, printre alţii, de către Denny şi Jusionis [3]care, simulând condensarea unor amestecuri conţinând vapori de apă, au arătat că raportul q/q(apă), adică fluxul termic în cazul condensării unui amestec binar raportat la fluxul termic la condensarea vaporilor de apă la temperatura constantă a peretului, prezintă un minim cu creşterea conţinutului de volatile.

Modelul considerat de autori este foarte complicat, conţinând ecuaţiile de continuitate, Navier-Stokes bidimensională pentru curgerea vaporilor, ecuaţia de conservare a speciei moleculare şi ecuaţia Fourier-Kirchhoff, scrise cu o serie de simplicări.

Lucrările experimentale ale lui Bandrowski şi Bryczkowski [2] constată scăderea transferului termic la acest tip de condensare. Abaterile faţă de ecuaţia Nusselt pentru ţevi orizontale sunt mai pronunţate la valori ale numărului adimensional $C_V > 3.10^{10}$ unde

$$C_V = \frac{d^3 \cdot \rho_c^2 \cdot g \cdot r}{\lambda_c \cdot \eta_c \cdot \Delta t} \qquad (1)$$

unde : d este diametrul ţevii ; ρ_c - densitatea condensului ; g - acceleraţia gravitaţională ; r - căldura latentă de vaporizare ; $\Delta t = t_v - t_p$ - diferenţa de temperatură între vapori şi peretele ţevii ; η_c - viscozitatea dinamică; λ_c - conductivitatea termică ; proprietăţiile fiind ale fazei lichide.

Ecuaţia (1) reprezintă de fapt produsul grupurilor adimensionale Galilei, Prandtl şi Kosivici având formele următoare :

$$Ga = d^3 \cdot g/\upsilon^2 c \; ; \; Pr = \eta_c \cdot C_c / \lambda c; \; K_c = r/C_c \cdot \Delta t$$

Prof.dr.ing. OCTAVIAN FLOAREA şi ing. IOAN PÂRJOL, Universitatea Politehnică - Bucureşti, Facultatea de Chimie Indistrială.

Autorii subliniază că la diferenţe mari de temperatură, rezistenţa termică este controlată de filmul de condensat, pe când la diferenţe mici rezistenţa termică a fazei de vapori creşte semnificativ. Un fapt deosebit, care trebuie studiat, potrivit unor informaţii citate în [2], poate fi absenţa unei condensări totale în aparat a vaporilor, un procent cuprins între 10-30 % din vaporii care intră în aparat rămânând necondensaţi.

Cu privire la dimensionarea condensatoarelor, în literatură sunt prezentate o serie de modele pentru condensarea amestecurilor total miscibile. Unul dintre cele mai vechi este modelul lui D.Q.Kern [6] altul, mai recent, este modelul lui Franks [1]. Modelul lui Franks este alcătuit dintr-un sistem de ecuaţii diferenţiale conţinând ecuaţiile difuziunii, ecuaţiile de bilanţ de materiale şi termic împreună cu ecuaţiile de echilibru la interfaţa lichid-vapori. El se bazează pe modelul celor două filme completat cu ecuaţii de bilanţ, asemănător metodei Colburn-Hougen.

Din cele prezentate rezultă necesitatea dimensionării condensatoarelor pentru amestecuri de vapori multicomponent cel puţin cu ecuaţia

$$dQ = k(t_V - t_r) \cdot dA$$

unde : t_r este - temperatura agentului rece; k - coeficient total de transfer termic, W/m^2 · K; dQ - diferenţiala debitului caloric, W. Coeficientul total de transfer termic este funcţie de proprietăţile fluidelor, precum şi de compoziţia amestecului care se modifică în lungul ariei de transfer. Integrarea ecuaţiei (2) nu se poate face decât grafic sau numeric. La condensatoarele verticale coeficientul total de transfer termic local k depinde în plus şi de distanţa de la capătul superior al ţevilor până în punctul unde este calculat, caz în care ecuaţia (2) este mai greu de utilizat. Scopul acestei lucrări este prezentarea unui model matematic mai simplu pentru dimensionarea condensatoarelor verticale.

Modelul matematic

Modelul matematic utilizat se bazează pe câteva simplificări cu privire la procesul de condensare în astfel de utilaje.

Acestea sunt :

a) curgerea cu deplasarea totală atât a vaporilor cât şi a lichidului ;

b) nu există alunecare între cele două faze ;

c) nu există gradient de temperatură între faza vapori şi lichid ;

d) în orice secţiune perpendiculară pe axul ţevilor are loc echilibrul termodinamic între faza vapori şi lichid.

Deducerea ecuaţiilor acestui model fizic se face cu ajutorul ecuaţiilor de conservare scrise pentru un volum de control infinit mic de înălţime, dz, care cuprinde cele două faze (fig.1). Admiţând că pierderile de căldură sunt neglijabile, transferul de căldură se face în acest caz numai către ţevi a căror arie elementară este dată de ecuaţia :

$$dA = n \cdot \pi \cdot d_e \cdot dz \qquad (3)$$

unde : n este numărul de ţevi ; d_e - diametrul extrior al ţevilor, m; dz - înălţimea infinitezimală a volumului de control, m; dA - aria de transfer termic infinit mică a volumului de control, m^2.

Din bilanţul de materiale pe volumul considerat (fig.1.) se obţine ecuaţia,

$$dV = -dL \qquad (4)$$

unde: dV este - variaţia infinitezimală a debitului de vapori în volumul considerat ; dL - variaţia debitului de condensat din aceeaşi secţiune.

Ecuaţia de bilanţ termic pe acelaşi volum de control este :

$$d(V.\, h_V) + d(L.\, h_L) + dQ = 0 \qquad (5)$$

unde : h_V, h_L sunt entalpiile fazei vapori şi respectiv lichid în secţiunea considerată ; dQ - variaţia debitului caloric transmis ţevilor în aceeaşi secţiune. Dezvoltând ecuaţia (5) rezultă :

$$V \cdot dh_V + h_V \cdot dV + L \cdot dh_L + h_L \cdot dL + dQ = 0$$

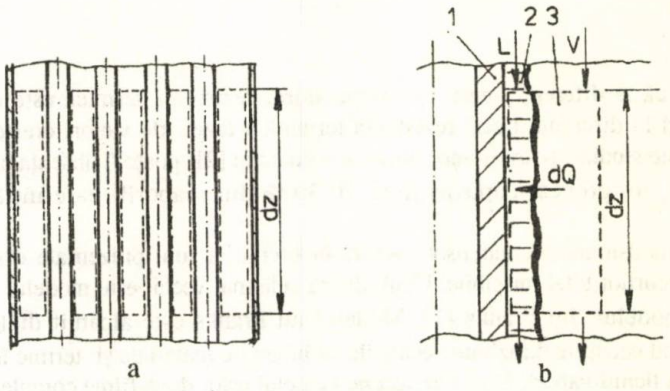


Fig.1.Volumul de control pentru ecuaţiile de bilanţ : a) secţiune de înălţime dz în condensator; b) gruparea volumelor de control : *1* - peretele ţevilor; *2* - strat de condens; *3* - vapori

şi rearanjând termenii rezultă expresia :

$$V \cdot dh_V + L \cdot dh_L + (h_v - h_L) \cdot dV + dQ = 0 \qquad (6)$$

Diferenţiala debitului caloric transferat ţevilor în volumul de control poate fi exprimată prin expresia :

$$dQ = n \cdot k \cdot \pi \cdot d_e \cdot (t_1 - t_2) \cdot dz \qquad (7)$$

unde; t_1 este temperatura vaporilor în secţiunea considerată ; t_2 - temperatura agentului de răcire corespunzătoare temperaturii t_1 în aceeaşi secţiune.

Exprimarea entalpiilor funcţie de temperatură se poate face prin construcţia diagramei h=f(x) pentru fiecare fază în parte la câteva concentraţii de echilibru. Entalpiile amestecurilor în faza vapori - lichid se pot calcula cu relaţii de forma :

$$h = \sum h_i \cdot x_i \qquad (8)$$

unde : h_i este entalpia componentului i, J/kg; x_i - fracţia masică.

Pentru calcule mai exacte ale entalpiilor se va consulta [4]. O aproximaţie care se poate face ţinând cont de faptul că intervalul de temperatură în mod obişnuit în condensatoarele industriale este de câteva grade, este considerarea căldurii de vaporizare a componenţilor constantă pe acest interval. Cu acestă aproximaţie variaţia de entalpie pentru faza vapori se poate scrie :

$$dh_v = c_{pv} \cdot dt \qquad (9)$$

unde ; c_{pv} este căldura specifică medie a fazei vapori calculată cu căldurile specifice ale componenţilor luate pentru lichid.

Diferenţiala entalpiei lichidului se poate exprima prin relaţia :

$$dh_L = c_{pL} \cdot dt \qquad (10)$$

unde: c_{pL} este căldura specifică medie a fazei lichide calculată cu căldurile specifice ale componenţilor.

Diferenţiala debitului de vapori dV poate fi exprimată funcţie de temperatură în felul următor,

$$dV = \frac{dV}{dt} \cdot dt \qquad (11)$$

Variaţia debitului de vapori cu temperatura rezultă dintr-un bilanţ de materiale total şi parţial de component, între intrare şi secţiunea de control, care duce la :

$$\sum \frac{Y_{oi} \cdot G}{G + V(k_{ei} - 1)} = 1 \qquad (12)$$

unde : G este debitul molar de vapori intrat în condensator, kmoli/s; V - debitul molar de vapori ieşit dintr-o secţiune oarecare din condensator; Y_{oi} - fracţiunile molare ale componenţilor la intrarea în aparat ; k_{ei} -

constantele de echilibru ale componenţilor. Constantele k_{ei} pentru un amestec ideal pot fi calculate cu relaţia :

$$k_e = \frac{Pv}{p} \tag{13}$$

unde : Pv este presiunea de vapori a unui component; p-presiunea în condensator. Presiunile de vapori sunt date în literatură, sau pot fi calculate cu ecuaţii de tip Antoine.

Din ecuaţia (12) debitul de vapori V nu poate fi explicitat pentru un amestec cu mai mult de trei componenţi. Deoarece ne interesează numai derivata debitului de vapori în raport cu temperatura acestora, şi ţinând cont de faptul că atât V cât şi constantele de echilibru k_e ale componenţilor sunt funcţii de temperatură rezultă :

$$\frac{dV}{dt_1} = -V\left(\sum \frac{Y_{oi}}{[G+V(k_{ei}-1)]} \cdot \frac{dk_{ei}}{dt_1}\right) \Big/ \left(\sum \frac{Y_{oi}(k_{ei}-1)}{[G+V(k_{ei}-1)]^2}\right) \tag{14}$$

Derivata constantei de echilibru în raport cu temperatura se obţine derivând ecuaţia Antoine pentru un component oarecare i rezultând :

$$\frac{dk_{ei}}{dt_1} = \frac{2,3B_i}{p(t_1+G_i)^2} \cdot 10^{A_i - B_i/(t_1+G_i)} \tag{15}$$

Înlocuind diferenţialele obţinute în ecuaţia (6) rezultă :

$$(V \cdot c_{pV} + L \cdot c_{pL}) \cdot dt_1 + (h_V - h_L) \cdot \frac{dV}{dt_1} \cdot dt_1 + n \cdot k \cdot \pi \cdot d_e \cdot (t_1 - t_2) \cdot dz = 0 \tag{16}$$

sau

$$\frac{dt_1}{dz} = -\frac{k \cdot n \cdot \pi \cdot d_e \cdot (t_1 - t_2)}{V \cdot cp_V + L \cdot c_{pL} + (hv - hL) \cdot \frac{dV}{dt_1}} \tag{17}$$

Această ecuaţie permite verificarea ariei de transfer termic prin integrarea ei între temperatura punctului de rouă şi de fierbere a amestecului (temperaturile de intrare şi ieşire din condensator) în lungul ţevilor aparatului.

Algoritmul de calcul

Etapele principale ale algoritmului de calcul aplicând acest model sunt următoarele :

a) calculul punctului de rouă al amestecului (temperatura de intrare în condensator);

b) calculul punctului de fierbere al amestecului de vapori (temperatura de ieşire din condensator) ;

c) bilanţul termic total pe condensator;

d) calculul debitului de agent de răcire ;

e) alegerea unui schimbător de căldură cu fascicol tubular ;

f) se împarte înălţimea ţevilor schimbătorului într-un număr de părţi funcţie de metoda numerică de integrare aleasă [5];

g) pentru o secţiune în care se cunoaşte temperatura vaporilor se aplică ecuaţia (12) determinându-se debitul de vapori care iese din această secţiune; cu ajutorul acestui debit şi al bilanţurilor de materiale parţiale pe component între intrare şi ieşirea din secţiunea de calcul se determină compoziţiile fazelor vapori şi lichid;

h) dintr-un bilanţ termic parţial pe aparat între intrarea vaporilor şi secţiunea considerată se determină temperatura agentului de răcire;

i) cu concentraţiile determinate la punctul g) se determină căldurile specifice ale celor două faze;

j) cu ajutorul temperaturii agentului de răcire, determinată la punctul h) se calculează coeficientul parţial de transfer termic al acestui agent;

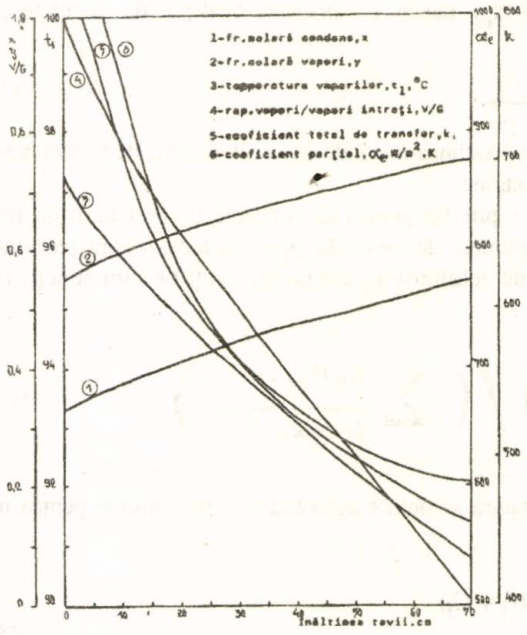


Fig.2.Variația unor mărimi funcție de înălțimea țevii 1-fracția molară condens, x; 2-fracția molară vapori, y; 3-temperatura vaporilor, t_1, ^{0}C;4-raport vapori/vapori intrați, V/G; 5-coeficient total de transfer, k, ;6-coeficient parțial, α_e, W/m^2·K

k) prin metoda intersecțiunii de fluxuri se determină coeficientul total de transfer termic;

l) cu ajutorul ecuației (15) se calculează derivatele constantelor de echilibru la temperatura din secțiunea de calcul;

m) cu ecuația (14) se calculează derivata debitului de vapori;

n) cu valorile determinate anterior și cu ajutorul ecuației (17) se poate determina derivata temperaturii vaporilor în secțiunea de calcul :

o) cu ajutorul acestei derivate, aplicând o metodă de integrare numerică, spre exemplu metoda Euler [5], se poate determina temperatura vaporilor în secțiunea următoare astfel :

$$t_{1,j+1} = t_{1,j} + (dt_1/dz)_j \cdot \Delta z \qquad (18)$$

Integrarea se efectuează până când $z = H$ (înălțimea țevilor condensatorului) și $t=t_f$ (temperatura de fierbere a amestecului). Dacă nu sunt îndeplinite aceste condiții se alege alt aparat. Integrarea se face plecând de la următoarele condiții la limită :

$z=0$ t_1=temperatura punctului de rouă;

$z=0$ t_2=temperatura de ieșire a agentului rece.

Pentru capătul superior al țevilor se poate considera că, coeficientul parțial de transfer termic la condensare tinde la infinit, nefiind necesară intersecția de fluxuri.

Deși modelul admite simplificări importante, el este suficient de laborios pentru a nu se preta la un calcul manual. Pentru simularea modelului s-a întocmit în limbaj BASIC 63 programul "CONVAI", utilizat la simularea condensării unui amestec de vapori benzen-toluen având fracția molară în benzen 0,55, debitul de vapori fiind G=3000 kg/h, la presiunea atmosferică. Programul este prezentat în detaliu împreună cu toate calculele în [7]. Rezultatele rulării pentru cazul menționat sunt redate în figura 2.

Bibliografie

1. FRANKS, R.G.E., Modelarea și simularea în ingineria chimică, Ed.Tehnică, București, 1979
2. BANDROWSKI, J., BRYCZKOWSKI, A., Int.J.Heat Mass Transfer, **18**, nr.4, 1975, p.503
3. DENNY, V.E. și JUSIONIS, V.J., Int.J.Heat Mass Transfer, **15**, nr.11, 1972, p.2143
4. TAO C. Luh, AICh.E. J., **14**, nr.6, 1968, p.988
5. DEMIDOVITCH, B. și MARON, I., Elements de calcul numerique, Ed.Mir, Moscova, 1973
6. KERN, D.Q., Process Heat Transfer, Mc Graw-Hill, New York, 1950, p.319
7. ȘTEFAN, A., SOARE, G. și PÂRJOL, I., Procese de transfer termic și utilaje specifice - Culegere de probleme, **II**, lito.IPB, 1993

Intrat în redacție : 28 VI 1991

VALERIU V. JINESCU
CONSTANTIN C. TACĂ

Tendinţe în domeniul construcţiei de amestecătoare

C.Z.: 66. 023

This paper presents some of the new mixer types, used in the process industry plants. Their applications, as well as aspects concerning the mixing process hydrodynamics, manufacturing process and construction materials are specified.

In comparaţie cu alte tipuri de reactoare, recipientele prevăzute cu dispozitive mecanice de amestecare, trebuie să facă faţă unor cerinţe multiple, în domenii diferite de producţie.

Cercetarea ştiinţifică a procesului de amestecare a început de timpuriu; după primele lucrări apărute în anii '30 şi elaborarea bazelor teoretice după cel de al doilea război mondial, tehnica amestecării este în prezent o operaţie, care face obiectul unor cercetări aprofundate.

Proiectarea amestecătoarelor poate fi efectuată cu ajutorul relaţiilor inginereşti existente sau după realizarea unor experimentări pe modele. Se dispune acum de elemente de amestecare adecvate principalelor procese de amestecare, în timp ce pentru utilizări speciale s-au pus la punct amestecătoare modificate, mai costisitoare, cerute de comportamentul complex de curgere al unor substanţe.

In majoritatea proceselor de amestecare se folosesc amestecătoarele standardizate cunoscute: amestecător elice, amestecător impeller, amestecător turbină deschisă (turbină disc), amestecător cu braţe, amestecător cu ancoră simplă sau dublă, amestecător cadru, amestecător cu bandă elicoidală etc [1].

Cazurile mai deosebite de amestecare pot fi rezolvate prin modificarea formelor de bază menţionate; astfel, după cum se poate vedea în figura 1 [2], care nu se pretinde a fi completă, pornind de la amestecătorul elice (A) şi de la amestecătorul cu braţe (B), cercetătorii în domeniu, dând dovadă de multă fantezie, au propus numeroase variante. Aceste amestecătoare, deşi prezintă avantaje în cazuri speciale de utilizare, în comparaţie cu formulele de bază din care au derivat, nu pot fi universal utilizate.

Este interesant de remarcat faptul că, unele amestecătoare prezintă o micşorare a lăţimii braţelor de la centru către exterior (fig.1,h). Această formă prezintă avantajul că viteza axială a lichidului este egală pe întreaga suprafaţă măturată de braţele amestecătorului; de asemenea, la aceeaşi putere specifică, efectul de pompare este mai mare.

Unghiul de înclinare al braţelor este un alt factor de influenţă important pentru raportul dintre curentul de transport şi puterea necesară amestecării; acest raport a fost optimizat la tipul de amestecător din figura 1,h.

Un alt amestecător caracterizat printr-un puternic curent axial, este elicea MIL, prezentată în figura 2; se observă şi în acest caz lăţimea variabilă a braţelor, precum şi unghiul de înclinare al braţelor.

Amestecătorul din figura 1,c are un puternic efect de transport şi este utilizat mai ales în recipientele cu diametre mari; braţele sale sunt răsucite atât de mult, încât, după datele producătorului, asigură un efect de autocurăţare.

Pentru substanţe cu viscozitate medie se folosesc preferenţial amestecătoare cu diametru mare (fig. 1,b,e,f-j,k-p); tipul de amestecător din figura 1,e poate fi folosit până la viscozitatea de 106 mPa.s.

Alte amestecătoare prezintă părţi ale braţelor cu transport în sens invers (fig. 1,e,m-p; fig.3; fig.4), în acest fel fiind accentuat efectul axial de pompare.

Pentru reactoarele de mare capacitate, firma SEM a creat amestecătorul elice SABRE, cu dublu flux-axial şi radial (fig.5). Printr-o proiectare hidraulică perfecţionată, s-a reuşit obţinerea unui consum energetic cu mult inferior tuturor celorlalte tipuri de amestecătoare cunoscute [3].

Prof. dr. ing. VALERIU V. JINESCU şi ing. CONSTANTIN C. TACĂ, Universitatea Politehnică - Bucureşti. Facultatea de Mecanică

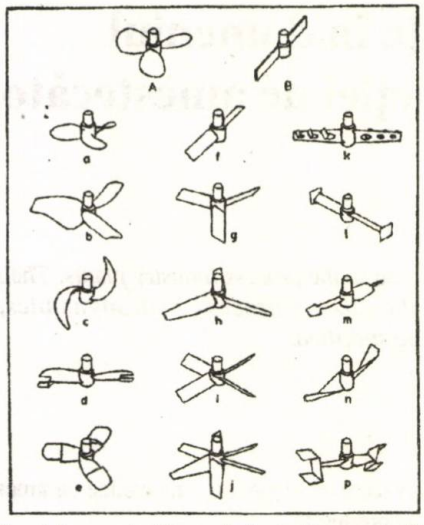


Fig.1 Tipuri de amestecătoare derivate din amestecătorul cu elice şi din amestecătorul cu braţe [2]

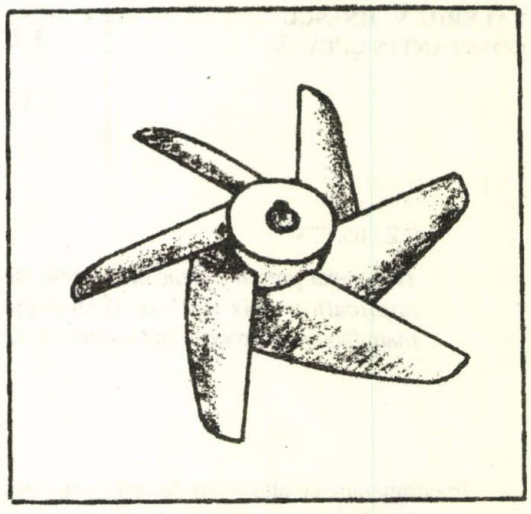


Fig.2 Elice MIL produsă de Denver Equipment, Div., Joy Mfg.Co.

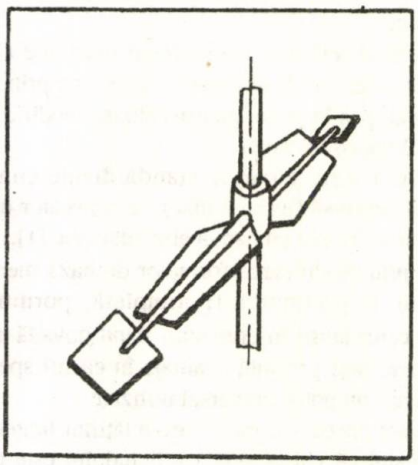


Fig. 3 Amestecător MIG, produs de firma EKATO

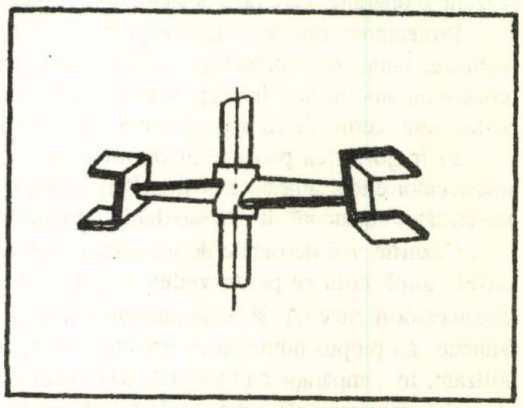


Fig. 4 Amestecător INTERMIG, produs de firma EKATO

Eficacitatea procesului de dispersie gaz-lichid a fost considerabil îmbunătăţită prin folosirea "elicei poroase" (fig.6). Soluţia constructivă constă în alimentarea gazului prin interiorul arborelui amestecătorului şi divizarea sa în bule foarte fine prin traversarea unei grile cu perforaţii speciale, care formează extradosul palei. Fineţea bulelor gazoase şi omogenitatea dispersiei permit obţinerea unui randament foarte ridicat al operaţiei de gazeificare [3].

Un parametru, care prezintă interes în legătură cu folosirea şi proiectarea unui amestecător, este raportul de rigiditate al braţelor. Această noţiune este ilustrată în figura 7, unde este prezentat raportul de rigiditate al amestecătorului din figura 1,h comparând proiecţia braţelor lui, cu aria unui disc cu diametrul egal cu cel măturat de amestecător [4].

Pentru fluidele cu viscozitate scăzută, la care numărul Reynolds este în jur de 1 000 sau mai mare, raportul optim de rigiditate este de aproximativ 15÷30%. Pe măsură ce viscozitatea fluidului creşte (Re≅200), spectrul de curgere axial al amestecătorului din figura 1,h devine din ce în ce mai mult radial, eficacitatea sa scăzând; acelaşi fenomen de scădere a eficacităţii amestecătoarelor axiale se observă şi în cazul procesului de dispersie a gazelor.

Această observaţie a dus la proiectarea amestecătorului din figura 8, pentru care raportul de rigiditate poate ajunge la aproximativ 90%, fiind deosebit de eficient în domeniul fluidelor viscoase şi pentru realizarea operaţiilor de dispersie a gazelor în lichide.

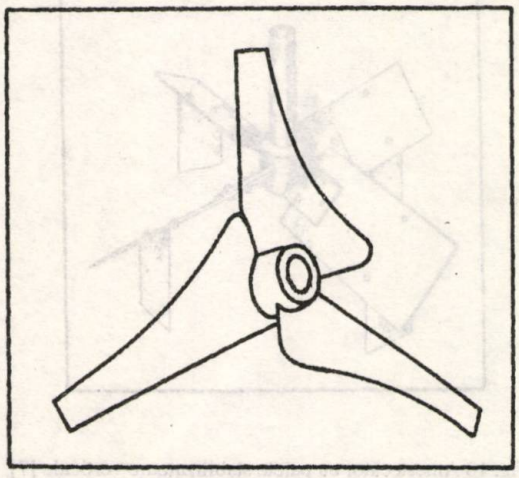


Fig. 5 Elicea SABRE produsă de firma SEM [3]

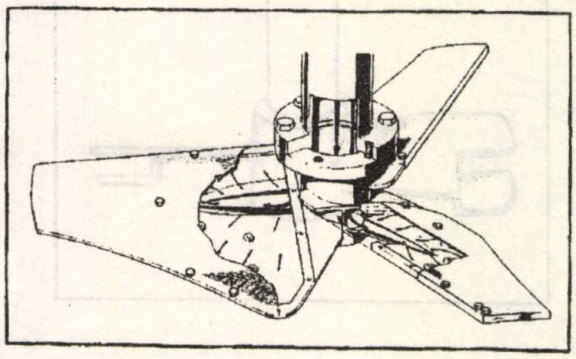


Fig. 6 Elice, "poroasă" [3]

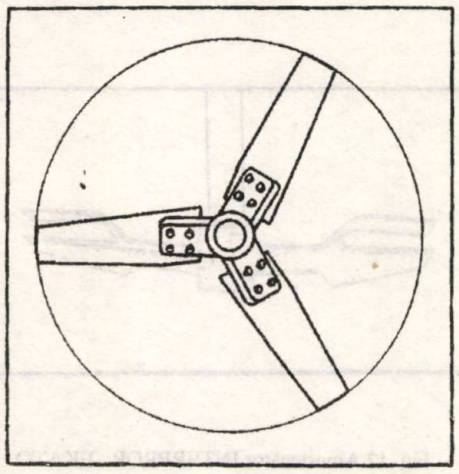


Fig. 7 Raportul de rigiditate pentru un amestecător cu trei braţe.

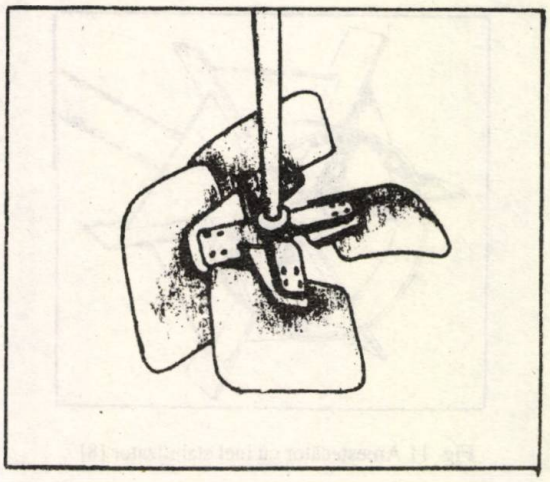


Fig. 8 Amestecător cu grad ridicat de rigiditate [4]

Pe lîngă aspectele legate de hidrodinamica procesului de amestecare, la proiectarea unor noi tipuri de amestecătoare, firmele producătoare au în vedere şi consideraţii legate de economia de material şi de tehnologia de fabricaţie. Astfel, stabilitatea în funcţionare a amestecătorului cu elice a fost considerabil îmbunătăţită prin aceea că braţele amestecătorului au fost prevăzute cu "voleţi" sau aripi anterioare (fig.1, d; fig.9). Elementele verticale de legătură ale acestor voleţi au un efect stabilizator şi reduc forţa radială rezultată [5,6].

In figurile 10 şi 11 sunt prezentate alte două tipuri de amestecătoare prevăzute cu stabilizatoare, efectul fiind acela de a mări amortizarea sistemului, prin constituirea unor suprafeţe, care se opun mişcării laterale a arborelui amestecătorului.

Amestecătorul din figura 12 face parte din seria INTERPROP produsă de firma EKATO; forma sa îi asigură o curăţire lesnicioasă, iar depunerea de crustă pe suprafaţa lui se face foarte greu. Efectul voleţilor cu care este dotat şi acest tip de amestecător, constă în evitarea formării de turbioane în spatele braţelor amestecătorului (fig.13); turbioanele, prin variaţia presiunii pe faţa posterioară a braţelor, ar provoca vibraţii ale amestecătorului şi un consum mai ridicat de energie.

Trebuie menţionat că acest amestecător este recomandat în industria alimentară, în biotehnologie, în procesele de polimerizare etc., cînd este nevoie de un efect ridicat de transport fără crearea de turbulenţă puternică, ce ar putea distruge prin forfecare celulele , care se dezvoltă în astfel de reactoare.

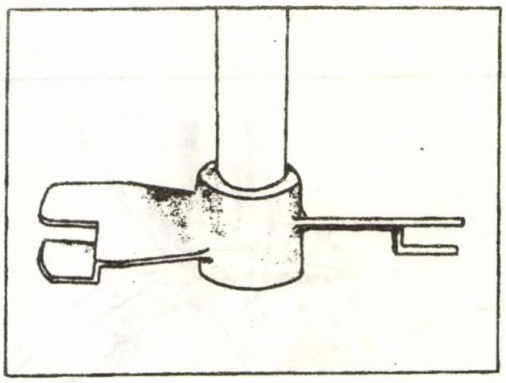


Fig. 9 Amestecător INTERPROP - EKATO

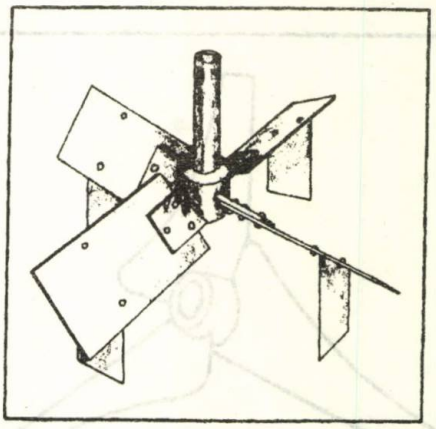


Fig. 10 Amestecător cu palete stabilizatoare verticale [7]

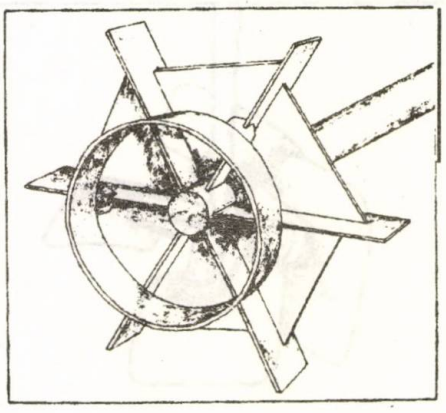


Fig. 11 Amestecător cu inel stabilizator [8]

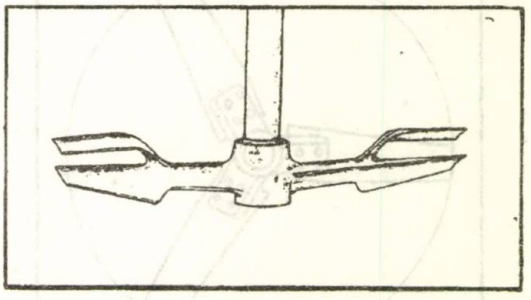


Fig. 12 Amestecător INTERPROP - EKATO

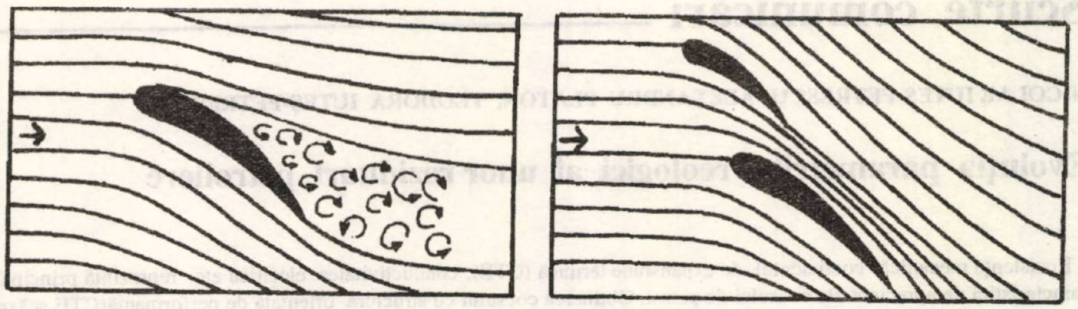
Necesitatea economisirii unor materiale de construcţie scumpe, a condus la renunţarea, în anumite situaţii, la folosirea oţelurilor inoxidabile şi la proiectarea amestecătoarelor din materiale compozite. Amestecătoarele şi arborii din aceste materiale, prezintă avantajul unei rezistenţe ridicate la coroziune şi al unui preţ redus faţă de cele din oţel inoxidabil. Folosirea materialelor compozite face posibilă de asemenea, proiectarea unor forme variate de amestecătoare, aşa cum se poate vedea în figura 14.

Amestecătorul prezentat asigură un debit deosebit de ridicat de fluid şi cea mai scăzută tensiune de forfecare, pentru un anumit nivel de putere necesară. Braţele sunt profilate după forma ideală a curentului de fluid, iar vârfurile braţelor ("proplet-uri") elimină efectiv orice tendinţă de recirculare a fluidului. "Proplet-urile" pot adăuga aproximativ 10% debitului, dar componenta radială a vitezei este redusă cu 10%.

Formele de bază ale amestecătoarelor din materiale compozite au fost stabilite şi majoritatea cercetărilor curente sunt dedicate tehnologiei de fabricaţie a amestecătorului şi arborelui. De asemenea, se fac studii asupra alegerii compoziţiei potrivite a stratului de suprafaţă, necesar pentru a rezista la coroziune, temperatură şi uzură de abraziune.

Toate exemplele menţionate arată , pe de o parte, cât de diversificată este gama amestecătoarelor care pot fi utilizate în instalaţiile industriilor de proces, iar pe de altă parte, cât de dificilă este sarcina proiectantului, atunci când se pune problema alegerii celui mai potrivit amestecător.

Din acest motiv, se recomandă să se ţină cont, în primul rând, de eficienţa procesului de amestecare, dar în acelaşi timp, nu trebuie să se piardă din vedere cuplarea care se produce între forţele antrenante şi mişcarea de reacţie rezultată.



-a- -b-

Fig.13 Efectul voleţilor: a) amestecătorul fără voleţi are un randament hidraulic defavorabil datorită apariţiei de turbioane; b) prezenţa voleţilor împiedică ruperea curentului de fluid, evitându-se astfel pierderile de energie [9]

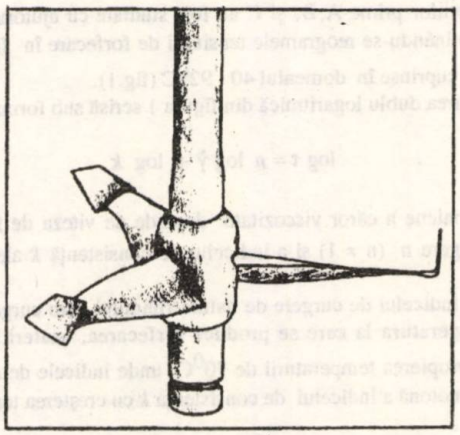


Fig. 14 Amestecător din materiale compozite [4]

Deoarece este foarte dificil să se exprime printr-o relaţie matematică influenţa tuturor factorilor mecanici şi hidrodinamici, care concură la funcţionarea corectă a unui dispozitiv de amestecare, devine obligatorie testarea amestecătorului într-o instalaţie pilot, înainte de intrarea în funcţiune a utilajului. Numai în acest fel se pot pune în evidenţă eventualele sarcini sau efecte perturbatoare şi se poate asigura deplina siguranţă în exploatare a unui reactor prevăzut cu dispozitiv de amestecare.

Bibliografie

1. JINESCU, V.V., Utilaj tehnologic pentru industrii de proces, **IV**, Bucureşti, Ed. Tehnică, 1989
2. JUDAT, H., KALKERT, N. şi HEMMERLE, W., Chemie-Ing.Technik, **57**, nr. 10, 1985
3. xxx SEM (Franţa). Procédés et machines pour la melange. Prospecte.
4. OLDSHUE, J.Y., Chemical Eng.Progress, **85**, nr.5, 1989, p.33
5. xxx EKATO-Industrie Norm. Rührwerke , Germania
6. KIPKE, K.D., Chemie-Ing.Technik, **57**, nr. 10, 1985, p.813
7. RAMSEY, W.D. şi ZOLLER, G.C., Chemical Eng., august, **30**, 1976, p.101
8. xxx Robin Industries (Franţa). Inginerie et construction d'agitateurs et de melangeurs. Prospecte.
9. NÖLTNER, G., Chemie-Ing. Technik, **60**, nr. 12, 1988, p. 986

Intrat în redacţie: 24 VII 1992

Scurte comunicări

NICOLAE IUTEŞ-PETRESCU, ALEXANDRU PLATON, TEODORA IUTEŞ-PETRESCU

Evoluţia parametrilor reologici ai unor reziduuri petroliere

Rezistenţa mecanică, coeficientul de expansiune termică (CTE), conductivitatea electrică etc. reprezintă principalele caracteristici de apreciere ale cocsului de petrol. Obţinerea cocsului cu structură orientată de performanţă(CTE scăzut şi rezistenţă mecanică ridicată), implică urmărirea influenţei proprietăţilor fizico-chimice ale materiilor prime asupra celor ale cocsului, îndeosebi a comportării reologice. Se prezintă rezultatele obţinute în cazul a două materii prime *A* şi *B* care conţin aceiaşi componenţi în proporţii diferite (tabelul 1), precum şi materia primă *C* formată din amestecul de 37% materie primă A şi 63% materie primă B.

Caracteristicile reologice ale materiilor prime A, B, şi C au fost studiate cu ajutorul unui viscozimetru de rotaţie tip RHEOTEST cu cilindri coaxiali onbţinându-se reogramele tensiunii de forfecare în funcţie de viteza de forfecare $\dot{\gamma}$ în domeniul 1 - 437 s^{-1} la temperaturi cuprinse în domeniul 40 - 92^{0}C (fig.1).

Linearitatea graficelor în reprezentarea dublu logaritmică din figura 1 scrisă sub forma :

$$\log \tau = n \log \dot{\gamma} + \log k \qquad (1)$$

este caracteristică fluidelor nenewtoniene a căror viscozitate depinde de viteza de forfecare [1,2] şi a fost utilizată pentru determinarea indicelui de curgere n ($n \neq 1$) şi a indicelui de consistenţă k ale căror evoluţii sunt prezentate în figura 2, respectiv în tabelul 2.

S-a remarcat dependenţa uşoară a indicelui de curgere de natura fluidului care curge, de istoria solicitărilor la care a fost supus fluidul (fig.2) şi de temperatura la care se produce forfecarea, materiile prime studiate prezentând un component aproape newtonian în apropierea temperaturii de 70^{0}C, unde indicele de curgere n are valori apropiate de unitate [3]. S-a constatat scăderea monotonă a indicelui de consistenţă k cu creşterea temperaturii curgerii pentru cele

Tabelul 1

COMPOZIŢIA CHIMICĂ A UNOR MATERII PRIME PENTRU COCS

Materia primă	A,	B,
Hidrocarburi	%	%
Saturate	10	13
Monociclice	2	6
Biciclice	2	18
Triciclice	4	25
Policiclice	48	12
Răşini	24	18
Asfaltene	8	8
Pierderi	2	-

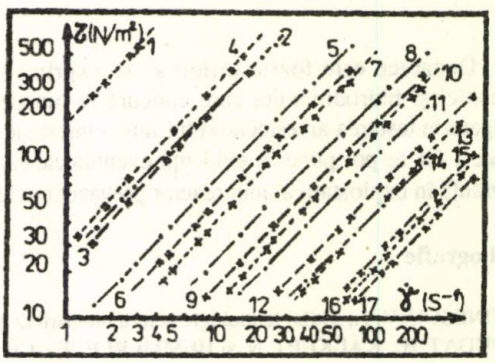


Fig.1.Dependenţa tensiunii de forfecare τ de viteza de forfecare $\dot{\gamma}$ la diferite temperaturi ; xxx materia primă A; ... materia primă B; + + + materia primă C. *1, 2* -la temperatura 42^{0}C; *3* -la 42,3 ^{0}C; *4* -la 50,9 ^{0}C ; *5* -la 52 ^{0}C; *6* - a 52,3 ^{0}C; *7* -la 62,8 ^{0}C; *8* -la 62,6 ^{0}C ; *9* -la 62,1 ^{0}C; *10, 11, 12* - la 72^{0}C; *13.14* - la 82 ^{0}C; *15* - la 82,3 ^{0}C; *16* - la 91,4 ^{0}C; *17* - la 87 ^{0}C.

Fiz.NICOLAE IUTEŞ-PETRESCU şi dr.ing.ALEXANDRU PLATON, Institutul de Cercetare pentru Rafinării şi Petrochimie - Ploieşti.
Fiz. TEODORA IUTEŞ - PETRESCU, Liceul "NICHITA STĂNESCU" - Ploieşti.

Tabelul 2

DEPENDENŢA INDICELUI DE CONSISTENŢĂ A PROBELOR A, B ŞI C DE TEMPERATURĂ

Materia primă	Temperatura, ^0C	Indice de consistenţă , N/m^2
A	42,0	167,32
	50,9	28,10
	62,8	3,62
	72,0	1,18
	82,0	0,34
	91,4	0,11
B	42,0	13,12
	52,0	3,28
	62,6	1,06
	72,0	0,39
	82,0	0,14
	91,9	0,07
C	42,3	18,90
	52,3	5,24
	62,1	1,47
	72,0	0,53
	82,3	0,17
	92,0	0,09

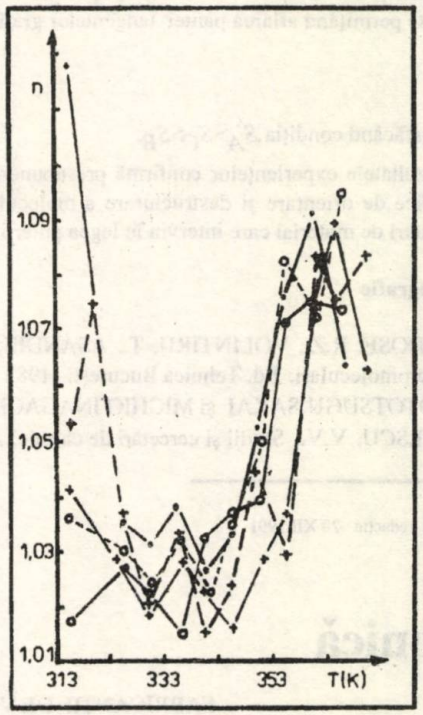


Fig.2.Dependenţa indicelui de curgere de temperatură : + + + materia primă A ; • • • materia primă B; . . . materia primă C; —— materia primă proaspătă; - - materia primă supusă unei forfecări anterioare.

Tabelul 3

EVOLUŢIA FACTORULUI EXPONENŢIAL S

Materia primă	$S \times 10^6$, j
A	20,599
B	16,223
C	18,005

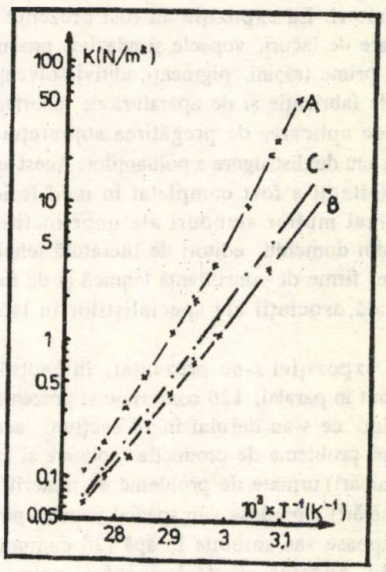


Fig.3.Dependenţa indicelui de consistenţă k de inversul temperaturii : . . . materia primă proaspătă; x x x materia primă supusă unei forfecări anterioare

trei materii prime, efectul forfecării asupra indicelui de consistenţă (fig.3), precum şi dependenşa acestui indice de compoziţia materiei prime evidenţiată prin condiţia $k_A > k_C > k_B$. Reprezentarea semilogaritmică a indicelui de consistenţă în funcţie de inversul temperaturii absolute evidenţiază quasilinearitatea graficului spre temperaturi mai ridicate permiţând aflarea pantei tangentelor graficelor în această zonă, conform tabelului 3, unde :

$$k = p \exp (S / KT), \qquad (2)$$

S satisfăcând condiţia $S_A > S_C > S_B$.

Rezultatele experienţelor confirmă presupunerea că în cazul acestor materii prime curgerea este însoţită de procese specifice de orientare şi destructurare a moleculelor şi pariculelor asociate nesferice, reflectate în evoluţia celor doi parametri de material care intervin în legea puterii.

Bibliografie

1. TUDOSE, R.Z., VOLINTIRU, T., ASANDEI, N., LUNGU M., MERICA E. şi IVAN, G., Reologia compuşilor macromoleculari, Ed. Tehnică Bucureşti, 1983
2. MOTOTSUGU SAKAI şi MICHIO INAGACHI, Carbon, **19**, nr.1, 1981, p.37
3. JINESCU, V.V., Studii şi cercetări de chimie, **21**, nr.8, 1973, p.879.

Intrat în redacţie : 20 XII 1991

cronică

FABRICANŢII DE VOPSELE DIN EUROPA SE MANIFESTĂ

În perioada 16-18 Martie 1993 a avut loc la Nürnberg bienala "European Coatings Show" desfăşurată sub deviza problematicii mediului înconjurător. Manifestarea care are loc în anul dintre două congrese FATIPEC, a atras peste 360 firme expozante din 14 ţări, pe o suprafaţă de 8300 m^2, la care au venit peste 5000 vizitatori. La expoziţie au fost prezente firme producătoare de lacuri, vopsele şi adezivi, producători de materii prime (răşini, pigmenţi, aditivi, solvenţi), de instalaţii de fabricaţie şi de aparatură de laborator, de instalaţii de aplicare, de pregătirea suprafeţei şi de recuperare sau de distrugere a poluanţilor. Acest spectru larg de ofertanţi a fost completat în mod fericit de prezenţa mai multor standuri ale unor institute de cercetare din domeniu, editori de literatură tehnică de specialitate, firme de consultanţă tehnică şi de formare profesională, asociaţii ale specialiştilor în lacuri şi vopsele.

În timpul expoziţiei s-au prezentat, în cadrul unui congres ţinut în paralel, 126 conferinţe şi prezentări ale expozanţilor, ce s-au derulat în 14 secţiuni, accentul fiind pus pe probleme de producţie, aplicare şi calitate (43 comunicări) urmate de probleme de materii prime (32 comunicări) , produse - în special vopsele pulbere, dispersii apoase sau solubile în apă (28 comunicări), metode de analiză şi de încercări accelerate (23 comunicări).

Din cuvintele de deschidere ale congresului ca şi din discuţiile purtate sunt de reţinut previziunile privind industria de lacuri şi vopsele din Comunitatea Europeană prin care se aşteaptă o reducere în următorii 10 ani a numărului de pcompanii producătoare de vopsele ca şi a celor pur naţionale, datorită mobilităţii capitalului şi al întregii industrii în noua economie ce apare, pe un fond de dezvoltare economică mai redusă (Q.I.L.Knight - preşedintele confederaţiei europene a asociaţiei producătorilor de vopsele, cerneluri şi culori de pictură - CEPE). Pe de altă parte cooperarea tehnică între întreprinderile mici şi mijlocii pe plan tehnic, se va aplica, în cadrul Comunităţii Europene apărând o serie de programe variate ce prevăd şi constituirea unei reţele de cercetare prin colaborare între mai mulţi parteneri (J.Bernie-directorul general al Paint Research Association).

Problemele ce apar datorită legislaţiei mediului înconjurător constituie noi cerinţe tehnice ale industriei ce formează sisteme relativ închise între producţie, aplicare şi furnizorii de materii prime. Ele impun o transparenţă mărită în ceea ce priveşte toxicitatea şi caracteristicile de securitate ale produselor, ceea ce implică şi o cooperare tehnică mult mai strânsă între producători şi utilizatori (N.Spahn - preşedintele Asociaţiei Inginerilor din Industria de Lacuri din Germania).

Organizată de către editura Vincentz din Germania, expoziţia şi congresul au constituit o reuşită în schimbul de idei şi informaţii, precum şi o ocazie de a stabili noi legături între specialiştii din diferite ţări, institute şi societăţi comerciale.

Mihai MOŢOIU

Biotehnologie

Complexarea biologică VII

Raporturile dintre procesele chimice propriu-zise ale complexării şi biosistemele în care au loc nu se pot exprima decât în termeni de natură informaţională, în sensul că biosistemele exercită presiuni determinante asupra modului în care se desfăşoară procesul complexării. Biosistemele se manifestă în acest fel prin opţiuni clare şi specifice, în virtutea practicării unor anumite principii şi a realizării lor prin anumite mijloace. Referindu-ne la mijloacele practicate de biosisteme apreciem că se impune referirea la derivatul N-formil, N-hidroxilat al glicocolului produs de *Penicillium griseofulvum*. Acest compus este un chelator aminoacidic al fierului, despre care se poate spune că se reduce la minimul esenţial din punct de vedere al structurii sale chimice. El este derivatul celui mai simplu aminoacid imaginabil şi existent-glicocolul. El se formează prin hidroxilarea azotului aşa cum se formează întreaga clasă a chelatorilor hidroxamici ai fierului.

Cea de a doua grupă chelatoare a fierului, grupa carbonil, provine de la o grupare formil şi nu de la o grupare carboxil. În afară de faptul că grupa carboxil mai acidă ar fi legat cu fierul prin valenţă principală şi deci ar fi scos complexul din clasa chelatorilor hidroxamici, procesul carboxilării ar fi fost oricum mai facil decât cel ar formilării. Opţiunea biosistemului pentru formilare, mai dificilă decât carboxilarea, traduce opţiunea pentru caracterul complexogen de tip hidroxamic. Apelul biosistemului la varianta formilantă (care necesită cofactori de tip pteridinic, adică o etapă intermediară de legare a grupei formil) constituie un fapt deosebit de interesant deoarece plasează procesul pe o cale metabolică "tradiţională". Este vorba de latura informaţională a procesului formilării. În afara faptului că o asemenea grupare este necesară numai în etapele foarte pretenţioase ale sintezei structurilor biochimice şi deci are un rol cert de orientare a structurii moleculare, procesul formilării care posedă o istorie foarte veche are şi o manifestare informaţională foarte categorică în procesul biosintezei proteice. Căci ceea ce face deci metionină (un aminoacid banal) o moleculă de formil metionină (un autentic semnal, o moleculă-semnal pentru sinteza polipeptidică) este tocmai gruparea formil. Se poate afirma deci că de când există codul genetic (în forma cunoscută de noi astăzi) tot de atunci formilarea s-a manifestat ca un proces informaţional determinant. Nu este întâmplătoare, din punct de vedere sistematic, nici regăsirea procesului tocmai la nivelul acestor fungi. Oricum prezenţa procesului formilării în secvenţa informaţională a biosintezei, proteice lasă deschisă problema deosebit de spinoasă a rolului unor cationi tranziţionali în tratamentul unor viroze aşa cum au sugerat-o în mod indirect unele practici medicale româneşti [1].

Revenind însă la raportul dintre potenţialul informaţional şi potenţialul complexogen al biosistemelor în raport cu un anumit proces de complexare (adică a unui anumit cation), se pot observa în cursul evoluţiei biosistemelor, atât o menţinere a unor principii structurale, cât mai ales o impunere progresivă a unor modele structurale care ţin în mod cert de logica structurală a biosistemelor. În mod general se poate afirma (şi noi afirmăm în mod deosebit) că una din regulile (să nu spunem pentru început chiar legile) structurilor chimice formate din biosisteme, este aceea că pe măsura creşterii gradului de evoluţie a unui taxon, într-o anumită clasă de compuşi (în cazul de faţă complexi) se produce un efect disimetrizant care este proporţional cu gradul de evoluţie (potenţialul bioinformaţional) al respectivului taxon.

Acest efect este perfect compatibil cu ridicarea potenţialului informaţional al compusului sintetizat şi constituie unul din mijloacele concrete ale realizării procesului specializării prin care se exprimă în mod material evoluţia respectivului biosistem (taxon). Prima parte a ilustrării acestui principiu a constituit-o prezentarea în numărul trecut a ferioxaminei, compus larg, întrebuinţat (şi deci sintetizat) ca transportor de fier de către bacterii. Poate că ar fi mai corect să spunem că acest compus este în primul rând o formă de păstrare a fierului mai curând decât una de transport, căci la organisme unicelulare cum sunt bacteriile problema transportului nu se poate pune decât cel mult intracelular (şi aceasta nu este desigur o problemă foarte simplă). Abia la microorganismele cu un grad de asociere ceva mai mare problema transportului începe

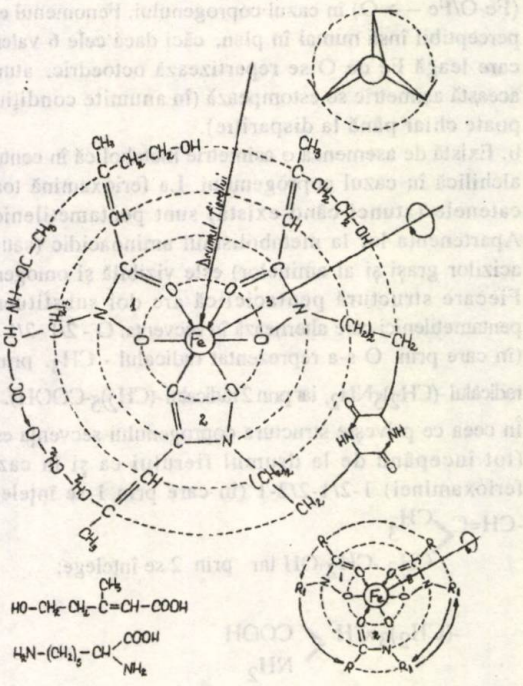


Fig.1

să se pună în sensul obişnuit. O asemenea situaţie o constituie mucegaiurile în cazul cărora (cel puţin pentru genurile *Aspergillus* şi *Penicillium*) s-a putut izola un compus a căror structură este prezentată în figura1.

Compusul (I), coprogenul (2), are după cum se poate observa cu multă uşurinţă aceeaşi concepţie structurală ca şi ferioxamina. Există adică un anumit număr de elemente stucturale fundamentale comune care constituie ilustrarea fenomenului de continuitate evolutivă (evident în sensul bacterii —> fungi).

Aceste elemente sunt reprezentate de următoarele:

a) existenţa unei "inimi de fier" (atomul de fier coordinat);

b) existenţa unei centuri (sfere) de oxigen;

c) existenţa unei centuri hidroxi-peptidice care face posibilă existenţa centurii de oxigen;

d) existenţa unei centuri alchilice cu rol distanţier ;

e) existenţa unei centuri estero-peptidice.

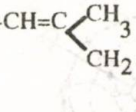
De asemenea există şi în acest caz un "drum al fierului" care întrerupe centura cea mai exterioară -centura estero-peptidică. În timp ce în cazul ferioxaminei structura triscelului este asimetrizată (într-un mod foarte incipient) prin deleţie (lipsa unei ramuri alchilice), în cazul coprogenului nici una din cele 6 poziţii (ale celor trei cicluri chelatice) nu este lipsită de cuvenitul radical.Efectul asimetrizant, ca şi formarea drumului fierului sunt consecinţe ale tipului de radical şi mai ales ale felului în care aceşti radicali sunt repartizaţi.

În cazul coprogenului (la modul final) asimetrismul este o chestiune de preferinţă acordată unui anumit izomer (izomer de condensare). În privinţa asimetriilor diferenţele sunt deosebit de pronunţate şi se exprimă prin următoarele elemente:

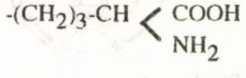
a. Există o asimetrie manifestată în alternanţa legăturilor O-Fe şi O->Fe. Aceasta constă în alternanţa regulată în cazul ferioxaminei şi în inversarea unui grup binar (Fe-O/Fe —> O) în cazul coprogenului. Fenomenul este perceptibil însă numai în plan, căci dacă cele 6 valenţe care leagă Fe de O se repartizează octoedric, atunci această asimetrie se estompează (în anumite condiţiuni poate chiar până la dispariţie).

b. Există de asemenea o asimetrie metabolică în centura alchilică în cazul coprogenului. La ferioxamină toate catenele (atunci când există) sunt pentametilenice. Apartenenţa lor la metabolismul aminoacidic (sau al acizilor graşi şi al aminelor) este vizibilă şi omogenă. Fiecare structură pentaciclică are doi substituenţi pentametilenici care alternează în secvenţa: O - 2/1 -2/1 - 2 (în care prin O s-a reprezentat radicalul - CH_3, prin 1 radicălul -$(CH_2)_5NH_2$, iar prin 2 radicalul -$(CH_2)_5$-COOH).

În ceea ce priveşte structura coprogenului secvenţa este (tot începând de la drumul fierului ca şi în cazul ferioxaminei) 1-2/1-2/2-1 (în care prin 1 se înţelege



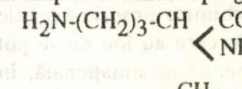
CH_2 -CH_2-OH iar prin 2 se înţelege:

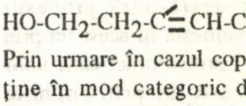


După cum se poate observa din analiza comparativă, în cazul ferioxaminei compuşii de bază sunt

HOOC-$(CH_2)_5$-COOH şi H_2N-$(CH_2)_5$-NH_2;

în timp ce în cazul coprogenului compuşii de bază sunt





Prin urmare în cazul coprogenului unul dintre compuşi ţine în mod categoric de metabolismul aminoacidic foarte caracteristic.Foarte caracteristic, dar nu structurii proteice normale, ea nefiind un aminoacid codificabil. Se întâlneşte în ciclul Krebs ureogen unde structura sa alchilică, trimetilenică, -$(CH_2)_3$-, este întrebuinţată în acelaşi fel ca şi la arginină şi citrulină aşa cum ar arăta deja în alt loc [3]. Cea de a doua moleculă, foarte diferită de prima (adică de ornitină) aparţine într-un mod foarte caracteristic metabolismului izoprenic. Deshidratarea şi decarboxilarea transformă compusul exact în izopren. Această diferenţă traduce o foarte pronunţată asimetrie metabolică între cele două laturi ale braţelor care se reunesc prin centura estero-peptidică. În cazul particular al fungilor utilizarea compuşilor izoprenoidici este o consecinţă a poziţiei taxonomice, fungii putând fi consideraţi componenţi ai regnului vegetal. Acest fapt este o dovadă şi deci un argument solid de taxonomie biochimică. c. În privinţa ultimei centuri se constată de asemenea o asimetrie suplimentară în cazul coprogenului în raport cu ferioxamina deoarece în cazul ferioxaminei centura ultimă era exclusiv peptidică şi anume în felul cel mai obişnuit.

În cazul coprogenului însă ultima centură este realizată prin legături esterice şi peptidice.În acest sens compusul este un fel de fosilă biochimică pentru că în el se materializează un moment la care structura chimică materială încă nu a făcut alegerea între legătura esterică şi cea peptidică.

Ulterior, odată cu progresul evoluţiei biosistemelor, legătura esterică va fi abandonată definitiv în favoarea celei peptidice care va deveni elementul structural absolut al edificării moleculelor componente ale biosistemelor.

Chiar şi în felul în care este concepută utilizarea legăturii peptidice în coprogen este caracteristică unui mod incipient. Este vorba de realizarea unei structuri dimerizante antiparalele (pe care am subliniat-o în figură prin folosirea de săgeţi care ilustrează sensul acilant al proceselor sintetice) manifestată prin formarea unei configuraţii dicetopiperazinice. Datorită structurii dicetopiperazinice triscelul legăturilor acilante este întreg în sensul că există trei asemenea legături (2 peptidice şi 1 esterică), dar în acelaşi timp puternic deformat prin plasarea extrem de atipică a celei de a treia legături (primele două, cu acelaşi sens, fiind legătura esterică şi cea peptidică); d. În fine în afara acestor consideraţiuni, care ţin mai curând de biochimia evolutivă, trebuie reţinut faptul că realizarea

configuraţiei dicetopiperazinice garantează de fapt inversia radicalilor substituenţi ai ciclurilor şi din acest punct de vedere considerăm că realizarea acestei configuraţii precede procesul complexării iniţiale a fierului (căci sunt posibile multiple procese de complexare şi decomplexare a Fe după edificarea catenei exterioare); d. În fine, dar nu în ultimul rând, ci, din contră având o enormă importanţă, apare o asimetrie a triscelului rezultată prin torsiunea celui de al treilea ciclu (în figură fenomenul este materializat printr-un ax şi o săgeată aproape circulară). Fenomenul are o importanţă capitală care îşi găseşte consonanţa în participarea aceluiaşi principiu structural şi în cazul unei structuri închise de gradul 4. Este vorba de acea zvastică pe care o reprezintă molecula hemului. Acolo cel de al patrulea nucleu este răsucit (inversat) în jurul axului său astfel încât simetria perfectă a zvasticii este respinsă. Şi în acest caz simetria triscelului (compus din aceeaşi familie cu zvastică) este respinsă în acelaşi mod (printr-o torsiune de 180°). În cazul hemului există o enzimă specifică răspunzătoare de acest efect. Iată deci că ne aflăm în faţa unui principiu comun, practicat cu aceleaşi mijloace chiar dacă pe trepte foarte diferite ale evoluţiei şi între limitele unor structuri chimice deosebit de diverse. Apreciem că importanţa filozofică a chestiunii (ne referim la filozofia profesiunii noastre-chimia) este numai la începutul înţelegerii sale. În cazul coprogenului participarea radicalilor substituenţi ai ciclurilor chelatice este de natură să explice şi să materializeze mecanismul inversiei. Inversia "îngheaţă" prin structura dicetopiperazinică. În cazul hemului se produce o abstractizare, radicalii nu au nici o participare, structura "îngheaţă" inversia la nivelul centurii interioare a altor elemente de legătură: centura metilenică. În cazul hemului se cunosc şi greşelile, adică moleculele tip zvastică. În cazul coprogenului asemenea situaţii (din literatura disponibilă consultată) încă nu ne sunt cunoscute. Desigur urmărirea complecşilor fierului ne-ar putea conduce la multe alte aspecte interesante ale evoluţiei proceselor biochimice. Lăsând însă impresia că ne distanţăm oarecum de problemă von încerca să abordăm chestiunea unor fosile biochimice ale căror comportări în domeniul activităţii lor complexogene ar fi deosebit de interesant de lămurit. Poate va fi şi aceasta posibil odată. Pentru moment să vedem compuşii şi totodată să încercăm o anumită identificare a destinului lor metabolic. În figura 2 sunt grupaţi o serie de compuşi din familia acidului citric a căror prezentare o von încerca. Este inutil să se insiste asupra importanţei metabolice a acidului citric, compusului (II) din figura 2 şi a derivaţilor săi. Dar ceea ce a determinat alegerea sa a fost bine cunoscuta lui capacitate de complexare a fierului.

Combinarea lui cu calciu este de asemenea un fenomen interesant cu consecinţe asupra solubilităţii în mediu apos. Complexarea cu fierul nu a rămas încă o proprietate chimică pe care biosistemele au privit-o cu indiferenţă.

Unele dintre enzimele ciclului Krebs al acizilor tricarboxilici acţionează asupra intermediarilor citrici

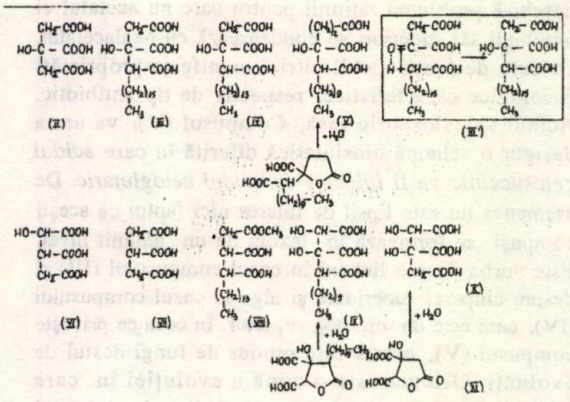


Fig.2

numai sub formă de complecşi cu fierul. Prin urmare importanţa substituenţilor (şi în general a modificărilor structurale nu putea să nu se exprime în privinţa reactivităţii, solubilităţii şi mai ales toxicităţii compuşilor rezultaţi.

Compusul (II), acidul citric are o răspândire extrem de mare, astfel încât ar fi poate mai potrivit să ne întrebăm numai care ar fi biosistemele din care el lipseşte. Totuşi cu titlu de curiozitate menţionăm prezenţa lui în cantităţi mari în florile de *Hibiscus sabdariffa*. Aşa cum remarcăm în altă parte (4), în secvenţa reacţiilor enzimatice care formează ciclul acidului citric există şi o parte care ţine pur şi simplu de metabolismul acizilor graşi.

Această comunitate de mecanism între cele două căi metabolice care ar fi putut să pară ipotetică, în momentul de faţă devine tot mai probabilă prin existenţa unor compuşi (adevărate fosile biochimice, care dovedesc strânsa împletire a metabolismului acizilor graşi cu ciclul acidului citric. Este vorba de compuşii: (III), acidul caperatic, găsit în lichenii *Paramelia caperata, Mycoblastus sanguinarius, Cetraria glauca* şi *Nephromopsia stracheyi*; acidul (IV) agaricic, găsit în ciuperca *Polyporus officinalis* şi în hidrolizatele poliglucidei din *Gelidium amansi*; şi (V), acidul spiculosporic, găsit în *Penicillium* sp. Este vorba, aşa cum se poate observa cu multă uşurinţă, despre compuşi alchili citrici cu alchil plasat mereu în aceeaşi poziţie. Se observă că sunt termenii unei serii omoloage cu raţia 2, adică C_2 din spira Lynen.

Pentru compusul (V) se observă că este un derivat alchil, homocitric, la formarea structurii citrice radicalul CH_3-CO-S-CoA fiind înlocuit prin CH_3-CH_2-CO-S-CoA (sau un alt intermediar care se transformă în acesta cum ar fi poate HOOC-CH_2-CH_2-CoO-S-CoA. Asupra unui posibil mecanism de formare a acestor compuşi în figura 2 se găseşte în chenarul (III') schema procesului general de formare. Dacă acidul cetosuccinic (sau oxalacetic) în loc să se condenseze cu acetatul activ se va condensa cu o acil coenzimă o omolog superioară, va avea loc formarea compuşilor de acest tip. Dacă aceştia vor mai parcurge ciclul acidului citric, şi în ce sens, şi cu ce orientare, este pentru moment greu de supus. Ramâne însă

deschisă problema raţiunii pentru care nu acetatul ci omologii săi superiori se condensează cu oxalacetatul. Oricum derivaţii alchil citrici manifestă proprietăţi fiziologice caracteristice, respectiv de tip antibiotic. Acidul spiculosporic însă, Compusul (V), va urma desigur o schemă biosintetică diferită în care *acidul cetosuccinic va fi înlocuit cu acidul cetoglutaric*. De asemenea nu este lipsit de interes nici faptul că aceşti compuşi se formează în taxoni de un anumit nivel. Este vorba despre licheni în cazul compusului (III) şi despre ciuperci superioare şi alge în cazul compusului (IV), care este un omolog superior. În ceea ce priveşte compusul (V), acesta este produs de fungi destul de evoluaţi. Oricum este o zonă a evoluţiei în care probabil se producea separarea metabolismelor, sau mai exact, începea individualizarea lor. Acidul citric însă ca urmare a importanţei sale deosebite are în natură un număr apreciabil de compuşi înrudiţi (derivaţi) ceea ce în concepţia noastră ilustrează nu numai importanţa sa metabolică dar şi istoria stabilirii structurii sale. Căci un număr de variante structurale este întodeauna la baza oricărei alegeri. Dintre aceştia menţionăm compuşii: (IV), acidul izocitric, prezent în sfecla de zahăr, orz, porumb şi arţarul dulce *Acer saccharinum*; (VII), acidul dezoxicitric sau tricarbalilic; (X), acidul hidroxicitric, prezent în sucul sfeclei de zahăr şi (XI), acidul hibiscusic, găsit în uleiul eteric de *Hibiscus sabdariffa*. Se poate observa că între aceşti compuşi există legături extrem de strânse, compusul (XI) fiind forma deshidratată a compusului (X). Compuşii (VI) şi (X) prezenţi într-un taxon comun (sfecla de zahăr) sugerează existenţa unui raport genetic reciproc, în timp ce compusul (XI) şi deşi implicit şi (X), se găsesc într-un taxon comun: *Hibiscus sabdariffa*, ceea ce sugerează de asemenea un proces de interconversie. Cu alte cuvinte acizii: citric (II); izocitric (VI) şi hidroxicitric (X), ca şi forma anhidră a acestuia, adică acidul hibiscusic (XI) se găsesc în raporturi foarte strânse de conversie reciprocă. De asemenea, este remarcabil faptul (şi totodată semnificativ), că aceşti compuşi "micromoleculari" sunt prezenţi în plante superioare în timp ce derivaţii alchilici se găsesc în taxoni vegetali inferiori. Această regulă este ilustrată şi de compuşii: (VIII), acidul rongiformic, prezent, în lichenul *Claudonia rangiformis* şi (IX), acidul minioluteic, prezent în *Penicillium minoluteum*. Compusul (VIII) este esterul metalic al acidului dezoxicaperatic, deci lot în clasa biosintetică a lichenilor.Compusul (IX), acidul minioluteic reprezintă varianta hidroxilată a unui acid spiculosporic "normal", adică nu a unui derivat homocitric, ci chiar a unui derivat citric. Radicalul alchilic al celor doi compuşi are aceeaşi lungime. Formarea derivaţilor alchilici ai acizilor citric, homocitric, hidroxicitric şi dezoxicitric (tricarbalilic) este un eveniment metabolic dintre cele mai semnificative. Din punct de vedere al finalităţii lor biologice aceşti compuşi se încadrează în categoria compuşilor cu rol antibiotic. Asupra felului în care îşi exercită acest rol este greu de stabilit un punct de vedere definitiv. Totuşi, examinarea structurii lor sugerează o anumită "haotizare" a unor procese metabolice de mult separate de evoluţie, dar obligate la apropiere prin structura hibridă a acestor compuşi. Ar fi o actualizare a momentului evolutiv de indecizie metabolică în care ei s-au format. Din punctul de vedere al potenţialului lor complexogen, aceşti compuşi sunt puţin studiaţi deşi un asemenea potenţial ei deţin în mod cert. Sunt de aşteptat anumite complicaţii, destul de ample, în privinţa solubilităţii derivaţilor salini complecşi. Un asemenea fapt este mai mult decât probabil, deoarece chiar unii derivaţi salini (ai metalelor alcalinopământoase) care nu intră categoric în clasa complecşilor, manifestă anomalia interesantă a solubilităţii inverse în raport cu temperatura (dizolvare la rece-precipitare la cald). În fine deosebit de interesant, şi totodată semnificativ, rămâne şi faptul că asemenea compuşi sunt sintetizaţi în etapele timpurii ale evoluţiei vegetale (fungi, licheni, alge), când metabolismele încercau să-şi găsească drumul spre acel viitor care este realitatea de astăzi. Este vorba de adevărate fosile chimice, căci în afară de faptul că ciclul Krebs al acizilor tricarboxilici îşi împrumută secvenţe din spira Lynen, prin aceşti compuşi el se dovedeşte la începutul evoluţiei sale, chiar ataşat sintezei catenelor n-alchilice superioare. O anumită instabilitate a termenilor de reacţie o demonstrează şi existenţa acidului spiculosporic în care acidul cetosuccinic încă era posibil să i se substituie acidul cetoglutaric. Asupra specificităţilor de substrat ale respectivelor procese, ultimul cuvânt este departe de a se fi supus în acest domeniu al paleobiochimiei.

Reţinem ca fermă concluzia că ne găsim în faţa unor fosile biochimice care atestă în mod indiscutabil cel puţin legătura metabolismului acizilor graşi cu ciclul Krebs al acizilor tricarboxilici, dacă nu chiar o anumită derivare genetică a acestui ciclu din acel metabolism pe care îl considerăm dintre cele primordiale. Dacă lucrurile s-ar opri aici poate că această concluzie ar trebui luată cu mai multă rezervă (cu o anumită rezervă, oricum trebuie luată).

Există însă şi alte situaţii de acest gen care pledează pentru cele susţinute de noi mai sus.

În figura 3 sunt prezentaţi unii dintre aceşti compuşi. Este vorba de compuşi sintetizaţi de licheni. Ei sunt:

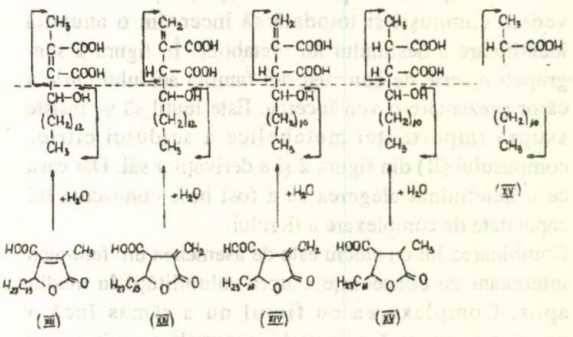


Fig.3

din speciile de licheni *Cetraria, Parmelia* şi *Nephromopsis*; (XIV), acidul nefrosterinic, din lichenii *Nephromopsis condocrocea* şi *Cetraria endocrocea* (XV), acidul nefrosteranic, din *Nephromopsis endocrocea*; şi (XVI), acidul roccelic, din lichenii *Roccella* şi *Lecanora*. Se observă cu multă uşurinţă că în cazul compuşilor (XII) şi (XIII), prezenţi în aceşti taxoni, există un raport de izomerie, în timp ce între compuşii (XIII) şi (XIV), de asemenea prezenţi în aceşti taxoni există un raport de omologie (termeni unei serii omoloage cu raţia 2; evident omologia se manifestă la nivelul zonei alchilice a structurii lor).

Compusul (XV) provine din compusul (XIV), ambii prezenţi în acelaşi taxon, prin hidrogenarea la nivelul legăturii duble (probabil o enzimă cu FAD drept cosubstrat). Compusul (XV) poate da naştere, tot prin hidrogenare, compusului (XVI) de astă dată cofactorul enzimei putând fi însă NAD. După cum se observă toţi aceşti compuşi sunt derivaţi ai acizilor itaconic, citraconic sau ai celor derivaţi prin hidrogenarea lor (la nivelul zonelor carboxilice sau al celor alchilice). Aceşti compuşi pot proveni din derivaţi aconitici supuşi decarboxilării, să cum se mai întâmplă şi azi prin unele căi laterale ale ciclului Krebs. În fig.3 am făcut o separare a celor două zone structurale a cestor compuşi, printr-o linie punctată. Deasupra se plasează zona itaconică, citraconică sau hidrocitaconică, iar sub linia punctată zona a HO-alchilică (alchilică în ultimul caz). Aşa cum se observă gruparea OH favorizează formarea unor structuri heteropentaciclice de fapt acesta esteforma sub care se găsesc în natură compuşii respectivi. Pentru a pune însă în evidenţă respectivele structuri am apelat la formele hidrolizate în care am marcat zonele de metabolism citric şi zonele de metabolism lipidic prin paranteze drepte formate din săgeţi amficefale. Acest fel de reprezentare trimite (credem noi) în mod sugestiv la mecanismul probabil al sintezei acestor compuşi. Acest mecanism este redat în fig.4.

Acest mecanism presupune acelaşi proces de condensare a acidului cetoglutaric (componentă carbonilică), în forma neenolizată sau enolizată, cu un derivat β ceto-carboxilic (componentă metilenică, în care grupa CH_2 este sub efectul activant dublu al grupelor -COOH şi >CO). Acest derivat este unul foarte caracteristic spirei Lynen. Procesul este fie o crotonizare, fie o aldolizare, dar în orice caz cu eliminare de apa, iar cei doi compuşi izomeri sunt foarte probabili interconvertibili. Produşii de reacţie se vor decarboxila după modelul citric şi vor forma derivaţi itoconici sau citroconici, care de asemenea fiind izomeri sunt interconvertibili. Aceşti compuşi pot rezulta de asemenea, tot prin condensări crotonice sau aldolice, ale acidului piruvic cu aceşti derivaţi β cetocarboxilici. De fapt însuşi acidul piruvic poate proveni din acidul ceto-succinic prin decarboxilare. În fine, după această "buclă citrică" procesul revine la desfăşurarea sa Lynen, grupa CO (care a activat gruparea CH_2 pentru condensare) se va reduce succesiv la OH, iar apoi chiar se va elimina grupa OH în favoarea unui atom de H.Între reducerea grupei -OH intervine în majoritatea situaţiilor ciclizarea deshidrantată. Aceasta impune o structură prin care transformarea în continuare a compuşilor devine imposibilă.Dar oare mai există vreo direcţie în care procesul ar mai putea continua? Acum foarte probabil că nu, însă la data apariţiei acestor variante metabolice nu mai putea fi tot ata/t de siguri. Este necesar să se reţină ca foarte important în acest caz felul în care alternează etapele de tip Krebs cu cele de tip Lynen. Aceasta constituie în concepţia noastră o probă de metabolism fosil în care se poate recunoaşte existenta momentului în care cele două metabolisme se străduiau să se separe. Credem de asemenea că procesele de decarboxilare ale compuşilor de tipul acidului roccelic ar fi de natură să explice originea unor n-alcani (ca şi simpla decarboxilare a acizilor graşi de altfel). În privinţa potenţialului complexogen al acestor compuşi este însă evident că el nu poate fi asociat decât formelor hidrolizate, aciclice şi că odată cu ciclizarea, formarea structurilor complexe este împinsă într-un regres probabilistic, acesta cu atât mai mult cu ca/t cea mai mare probabilitate a alchilizări derivă de la gruparea OH şi de la gruparea -COOH aflată la atomul de carbon vecin.În ceea ce priveşte cele două grupe COOH, atâta timp cât cel puţin una dintre ele este plasată la un atom de carbon al legăturii duble, se va creea o condiţie sterică de separare a lor, astfel încât nici nu se va putea vorbi de un proces de cooperare al celor două funcţiuni. De altfel absenţa derivatilor naturali cu structură de anhidrină tot cam în acest sens pledează.

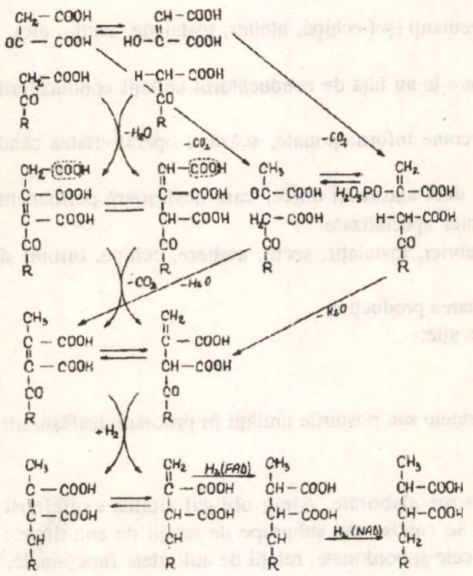


Fig. 4

M. Zamfir

Bibliografie

1. GRIGORESCU, G.D., Viaţa Medicală, 12, 1972
2. KELLER-SCHIERLEINDICKMANN, Helv.Chim. Acta,53, 1970, p.2035
3. ZAMFIR, M., Rev.Chim., (Bucureşti), 41, nr.2, 1990, p.191
4. ZAMFIR,M., Rev. Chim.(Bucureşti),43, nr.7, 1992, p.424

Marketing-Management

STRUCTURA DE ORGANIZARE ŞI FLEXIBILITATEA ÎNTREPRINDERILOR
METODOLOGIA ŞI TEHNICILE ANALIZEI, EVALUĂRII ŞI PROIECTĂRII STRUCTURII DE ORGANIZARE

1. Definirea noţiunilor şi conţinutului structurii de organizare şi a elementelor componente.

Structura de organizare (SO) este un instrument de lucru şi de acţiune a conducerii, precum şi o realitate a existenţei unei întreprinderi concretizată în elemente componente ca şi legăturile şi interdependenţele reciproce, interne şi externe, determinate de natura sa sistematică.

S.O. este instrumentul de lucru prin care conducerea unei întreprinderi realizează împărţirea, dispunerea şi ordonarea raţională şi continuă a resurselor umane, materiale şi informatice în conformitate cu anumite reguli şi legături în vederea atingerii scopului său fundamental obţinerea de beneficii, de profit.

S.O. este reflectarea veridică a realităţii, existenţei ansamblului de oameni, resurse şi idei reunit după legi, reguli şi investigaţii generale şi specifice.

S.O. se referă la :

- ansamblul de persoane, care constituie forţa de muncă ca şi la raporturile acesteia faţă de mijloacele de muncă şi obiectele muncii;
- constituirea şi reunirea acestora în compartimente de muncă;
- principalele legături, interdependenţe şi intercondiţionări între toate aceste componente.

Elementele componente ale *S.O.*

a) Funcţia - reprezintă ansamblul de sarcini şi atribuţii omogene din punct de vedere al naturii şi complexităţii, desemnat în mod regulat şi organizat fiecărui cadru. Se detaliază prin : rol, sarcini, autoritate, responsabilităţi şi legături.

Există două tipuri de funcţii : - de execuţie, caracterizate prin sfera limitată de competenţă rezumată la execuţia de lucrări sau probleme, care nu implică şi coordonarea activităţii altora şi - de conducere, în care se stabilesc competenţe, responsabilităţi şi autorităţi în domenii mai largi de activitate, implicând şi coordonarea muncii altora.

Funcţiile reprezintă elementele de bază ale oricărei *S.O.* şi de modul în care acestea sunt delimitate şi încadrate depinde în foarte mare măsură rezultatele muncii execute.

Prin adaptarea cerinţelor funcţiei la particularităţile fiecărui loc de muncă şi la caracteristicile titularului, care îl ocupă, se obţine descrierea postului.

b) Ponderea - reprezintă numărul persoanelor conduse nemijlocit de un cadru de conducere.

Acest număr variază pe verticală (creşte spre nivele superioare) şi pe orizontală (creşte de la compartimentele tehnice la cele tehnico-economice şi administrative).

Denumirea echivalentă este Norma de conducere notată cu N. Se caută să se determine o valoare optimă pentru N astfel încât să se asigure atât o încărcare completă a funcţiilor de conducere, dar şi o îndrumare competentă a funcţiilor de execuţie.

N este mare la nivelele inferioare ale *S.O.* fiind optim de 20-40 executanţi (şef echipă, atelier, instalaţie, secţie, etc).

N este mai mic, optim 4-8 la nivelele superioare.

c) Nivelul sau treapta ierarhică reprezintă poziţiile succesive pe care le au faţă de conducătorul unităţii conducătorii diferitelor compartimente situaţi pe aceeaşi verticală ierarhică.

Acest element constitutiv al *S.O.* prezintă rol dublu de relee şi ecrane informaţionale, scăzând operativitatea când numărul este mare sau, când numărul este mic, scade eficienţa.

d) Compartimentele reprezintă grupuri de persoane subordonate unei autorităţi unice, care desfăşoară permanent activităţi precise determinate şi pentru realizarea cărora folosesc tehnici specializate.

Compartimentele se organizează sub formă de : direcţii, divizii, fabrici, instalaţii, secţii, ateliere, echipe, birouri şi servicii. Se clasifică după criterii ca :

- activităţi specifice îndeplinite : planificare, aprovizionare, programarea producţiei;
- modul de participare la acţiune : funcţionale, de stat major, de execuţie;
- modul de exercitare a autorităţii : ierarhice, funcţionale;
- importanţa ierarhică : direcţie, serviciu, birou etc.

e) Relaţiile - reprezintă legăturile care se stabilesc între compartimentele sau posturile unităţii în procesul desfăşurării activităţilor acesteia.

Se cunosc următoarele tipuri :

- Relaţii de autoritate, preponderente, instituite prin diferite norme elaborate. Atrag obligativitatea exercitării atribuţiilor ca o condiţie necesară desfăşurării normale a activităţii. Se cunosc trei subgrupe de relaţii de autoritate : relaţii de autoritate ierarhice, stabilite între funcţiile de conducere şi cele subordonate; relaţii de autoritate funcţionale,

stabilite între funcţii de conducere sau compartimente sub formă de consultare şi informare (exemplu : compartimentul juridic şi compartimentul CTC ; relaţii de stat major, stabilite înte persoane sau compartimente printr-o delegare provizorie din partea funcţiilor de conducere, iar aceştia intervin în calitate de reprezentanţi ai conducerii.

- Relaţii de cooperare, se stabilesc de regulă între funcţii sau compartimente situate la acelaşi nivel ierarhic, dar diferite prin natura activităţilor. Acest tip de relaţii determină punţi de legătură între diferite secţii sau servicii, precum şi între acestea, asigurând o mai mare operativitate în rezolvarea sarcinilor, scurcircuitându-se linia ierarhică.
- Relaţii de control se stabilesc în condiţiile investirii unor persoane cu autoritatea necesară pentru a verifica modul de îndeplinire a unor sarcini sau decizii.
- Relaţii de reprezentare se stabilesc între reprezentanţii împuterniciţi ai unităţii şi persoane fizice sau juridice din afara unităţii. În unele cazuri aceste relaţii pot avea şi un caracter de control.

2. Modalităţi de formalizare şi evaluare a structurilor de organizare.

2.1.Organigrama - este o reprezentare grafică a modalităţilor de grupare a compartimentelor de muncă şi a relaţiilor generate între acestea ca şi dintre acestea şi diferite alte organisme externe.

Orice organigramă reflectă :

- SO în sinteză, constituindu-se într-un mijloc de informare a conducerii;
- o concepţie de organizare,care se aplică global, în general şi într-un anumit domeniu, în special;
- grafic SO fără a furniza elemente de detaliu greoaie.

Există două tipuri de organigrame :

a) organigrama normalizată care cuprinde elemente de construcţie şi de informare ca :

- funcţiile exercitate de întreprindere;
- nivelele ierarhice şi legăturile de subordonare - numărul de persoane încadrate;
- principalele atribuţii la nivelul respectiv;
- cheltuielile generate de SO.

b) Organigrama simplificată care prezintă numai funcţiile, nivelele ierarhice, legăturile de subordonare şi numărul de persoane implicate.

2.2. Regulamentul de organizare şi funcţionare.

Regulamentul de organizare şi funcţionare ROF este documentul de bază al modalităţilor de formalizare a SO, detaliind aceasta, descriind amănunţit atribuţiile şi responsabilităţile fiecărui compartiment, autoritatea, responsabilităţile şi sarcinile acordate conducerii la toate nivelele ierarhice, legăturile în cadrul şi în afara unităţii pe care le are fiecare compartiment, precum şi circulaţia principalelor informaţii şi documente.

ROF se elaborează de către conducerea unităţii ţinând cont de legislaţia în materie şi de specificul unităţii. Este obligatoriu pentru tot personalul, iar încărcarea prevederilor atrage sancţiuni administrative, civile sau penale în funcţie de gravitatea abaterilor.

Principalele părţi şi capitole ale *ROF*:

Partea I -a : Organizarea unităţii.

Cap.1 - Dispoziţii generale : actul legal de înfiinţare, precizarea domeniului, ramurii şi obiectului de activitate, statutul juridic al unităţii şi regimul său de finanţare, principalele organe cu care colaborează.

Cap.2 - Structura organizatorică, compartimentele de muncă şi relaţiile dintre acestea ; cazurile şi modalităţile de creare a unor comisii temporare, consiliile şi alte organisme, care funcţionează în cadrul unităţii, subunităţii subordonate, organigrama unităţii.

Partea II-a : Atribuţii

Cap.3 - Atribuţiile unităţii şi detalierea obiectului de activitate al acestora.

Cap.4 - Atribuţiile compartimentelor, inclusiv diagrame de relaţii între compartimentele care colaborează, lista documentelor ce se elaborează în cadrul fiecărui compartiment (periodicitatea, termen de elaborare) şi fişele posturilor.

Partea a III-a ; Conducerea unităţii

Cap.5 - Conducerea supremă a societăţii. Adunarea generală a acţionarilor, iar în perioada de tranziţie Consiliul Împuterniciţilor Statului sau Consiliul de Mandataţi Împuterniciţi ai statului ; rolul şi atribuţiile acestora.

Cap.6 - Consiliul de administraţie : numărul şi structura membrilor componenţi; modul de numire; responsabilităţile şi răspunderile colective şi individuale în conducerea societăţii pentru atingerea obiectivului fundamental : obţinerea de profit.

Cap.7 - Comisia de cenzori: componenţă, mod de numire, atribuţii şi responsabilităţi pentru a asigura o bună cunoaştere a modului cum este gestionată societatea.

La fiecare din aceste organisme de conducere şi control se va menţiona acolo unde este cazul şi acele comisii, consilii sau alte organe de lucru înfiinţate în mod specific pentru a asigura un management eficient.

Cap.8 - Conducerea curentă : atribuţii, competenţe şi responsabilităţi ale conducătorului unităţii şi adjuncţilor săi, domeniile de autoritate stabilite, lista compartimentelor coordonate.

Partea IV-a : Dispoziţii finale:

Modul de aprobare şi de intrare în vigoare : a ROF; obligativitatea cunoaşterii ROF; dispoziţii privind difuzarea lui ; modalitatea de completare şi modificare a acestuia; mecanismul de actualizare a prevederilor; dispoziţii privind corelarea prevederilor ROF cu a altor documente cu caracter normativ din unitatea respectivă.

2.3. *Alte modalităţi de formalizare*

Fişa postului, cuprinde următoarele aspecte de bază :

Tabelul 1

FIŞA POSTULUI

1. POSTUL ..... 2. POZIŢIA (MARCA) .....
3. COMPARTIMENTUL ..... 4. CERINŢELE POSTULUI ..... a) STUDII ..... b) VECHIME ..... c) ALTE CERINŢE SPECIFICE.... 5. RELAŢII a) IERARHICE : - este subordonat..... - are în subordine..... b) FUNCŢIONALE ..... c) DE COLABORARE..... d) DE REPREZENTARE..... 6. ATRIBUŢII, LUCRĂRI, SARCINI..... 7. LIMITE DE COMPETENŢA a) DECIZII, APROBĂRI..... b) AVIZĂRI..... c) PROPUNERI ..... 8. RESPONSABILITĂŢI (se vor face menţiuni atunci când reglementările prevăd ca ocupantul funcţiei respective să participe în organe de conducere colectivă, comisii, colective etc.). 9. DATA ÎNTOCMIRII .....

Tabelul 2

DIAGRAMA ATRIBUŢIILOR

Activitatea : Planificare Atribuţii, lucrări	Funcţii sau compartimente Dir. gen.	Dir. prod.	Dir. comer.	Dir. fin.	Serv. plan	Serv. prod.
Elaborarea propunerilor de plan	D	D	D	DF	E	C_2
Defalcarea sarcinilor de plan permite de la forul superior	A_2	C_2	C_2	C_2	E	I_2

Simbolurile folosite în diagramă sînt următoarele :

D - deci de (aprobă)	F - coordonează	I1 - informează
S - studiază	I - emite instrucţiuni	I2 - este informat
E - execută	C_1 - consultă	A_1 - comunică în afară
T - transmite	C_2 - este consultat	A_2 - primeşte comunicări din afară, etc.
C - controlează	P - primeşte	

Pentru a oferi o imagine cât mai clară şi completă a organizării unităţii, a legăturilor existente în cadrul structurii acesteia, şi a procedurilor de lucru folosite în desfăşurarea diferitelor activităţi, R.O.F poate avea în anexă o serie de alte documente :

- scheme-bloc privind relaţiile unităţii cu organismele exterioare şi desfăşurarea fiecărei activităţi a unităţii ;
- diagrame de rutină privind aceleaşi elemente ;
- diagrame de reprezentare a fluxului informaţional pentru principalele activităţi ale unităţii etc.

Pentru precizarea atribuţiilor,ce revin compartimentelor unităţiilor şi funcţiilor din cadrul acestora, se poate folosi diagrama atribuţiilor (tabel 2) în care se specifică forma de intervenţie a diferitelor funcţii sau compartimente, care concură la realizarea unei activităţi sau lucrări.

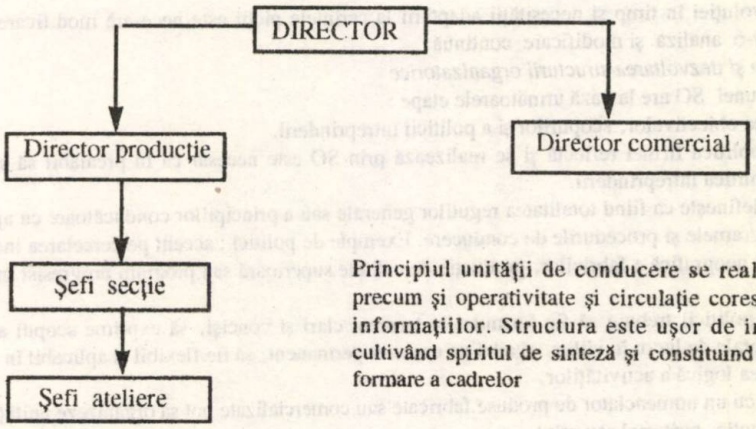
3. Tipuri de scheme de încadrare a structurilor de organizare

Tipuri de scheme de încadrare a SOC

Ţinând seama de elementele de bază ale SOC avem următoarele tipuri de structuri :

a) structuri liniare
b) structuri funcţionale
c) structuri de stat major

a) În cadrul structurilor liniare rezultă imediat subordonările cadrelor de conducere, precum şi funcţiunile în conformitate cu principiul că la orice treaptă de subordonare nu se primesc ordine, dispoziţii decât de la un singur şef; conform schemei generale.



Principiul unităţii de conducere se realizează uşor, precum şi operativitate şi circulaţie corespunzătoare a informaţiilor. Structura este uşor de implementat, cultivând spiritul de sinteză şi constituind un sistem de formare a cadrelor

Fig.1.Schema tipului de structură liniară

Acest tip de structură are dezavantajul unei circulaţii greoaie a informaţiilor pe direcţie orizontală.

b) Tipul de structură funcţională a apărut pentru înlăturarea dezavantajelor structurii liniare. În cadrul acestei structuri pe fiecare nivel ierarhic sarcinile sunt divizate pe compartimente sau funcţii de conducere specializate, fiecare compartiment rămânând subordonat unui conducător de pe trepte superioare.

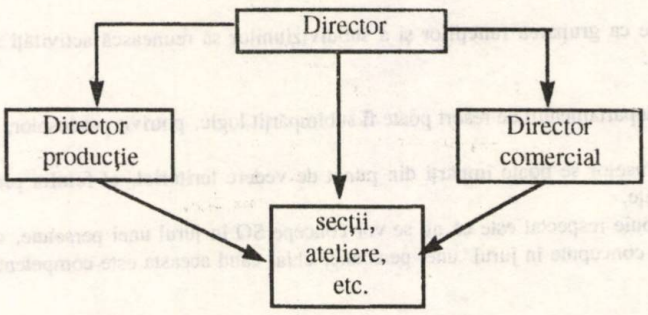


Fig.2.Schema tipului de structură funcţională

Prezintă avantajul de a pune în valoare specializarea conducătorilor, funcţiile fiind separate. Nu poate să constituie şcoală de formare a cadrelor.

c) Acest tip de structură permite să se ţină seama de avantajele primelor structuri şi realizează existenţa unor organisme specializate colective sau state majore în care se fundamentează pregătirea deciziilor. Apar două categorii de conducători :

- specialişti care pregătesc deciziile.
- specialişti care iau deciziile.

Schemele SOC se încadrează ţinând seama de criteriile de economicitate astfel :

- criteriile de competenţă specializată
- criteriul frecvenţei de legături.
- criteriul economiei de personal.

4. Realizarea, dezvoltarea, reexaminarea şi perfecţionarea structurii organizatorice

Existenţa unei SO bine concepută cu personal corespunzător în toate posturile, asigură executarea, coordonarea şi controlul efectiv al funcţiilor şi politicilor firmei.

Forma de organizare ierarhică şi de stat major este folosită actualmente în mod frecvent de firmele mijlocii sau mari, dar prezintă diverse variante, chiar în cadrul firmelor care acţionează în cadrul aceluiaşi domeniu de activitate.

Încă de la înfiinţarea unei întreprinderi trebuie să se aibă în vedere adaptarea structurii organizatorice la :

- dimensiunile firmei;
- scopurile şi operaţiile tehnice şi economice specifice;
- canale de distribuţie ;
- planurile de dezvoltare în perspectivă;

Datorită evoluţiei în timp şi necesităţii adaptării la cerinţele pieţii este necesară modificarea structurii şi organizării acesteia printr-o analiză şi modificare continuă.

4.1 Realizarea şi dezvoltarea structurii organizatorice

Proiectarea unei SO are la bază următoarele etape :

4.1.1 Stabilirea obiectivelor, scopurilor şi a politicii întreprinderii.

Deoarece politica firmei reflectă şi se realizează prin SO este necesar ca în prealabil să se formuleze obiectivele, scopurile şi politica întreprinderii.

Politica se defineşte ca fiind totalitatea regulilor generale sau a principiilor conducătoare cu ajutorul cărora se stabilesc deciziile, programele şi procedurile de conducere. Exemple de politici : accent pe cercetarea industrială, profituri bazate pe dispersarea geografică a fabricilor, producţie de calitate superioară sau program progresist în ceea ce priveşte relaţiile cu personalul.

Programul politicii trebuie să fie formulat în termeni clari şi concişi, să exprime scopul activităţilor economice şi condiţiile generale de lucru în viitor, să aibă un caracter permanent, să fie flexibil şi aplicabil în practică.

4.1.2. Separarea logică a activităţilor

Firmele mari, cu un nomenclator de produse fabricate sau comercializate pot să organizeze unităţi în funcţie de criterii ca : profil de producţie, teritorial sau mixt.

Exemplu : o firmă care comercializează produsele la scară naţională poate, fie să-şi concentreze fabricile într-o singură regiune, fie să aibă fabrici în mai multe regiuni, fiecare fabrică producând produse care se vând într-o anumită regiune sau se pot adopta anumite combinări între acestea în funcţie de cazurile concrete.

Pentru a beneficia de avantajele specializării şi diviziunii muncii, fiecare firmă îşi va separa activităţile potrivit funcţiunilor sale principale : producţie, vânzări, financiar, contabilitate etc.

Întreprinderea mică va avea puţine divizii în comparaţie cu una mare care poate să aibă mai multe.

O firmă cu fabrici dispersate geografic poate să concentreze multe din activităţile sale indirect productive (aprovizionare, marketing, etc.) la sediul de bază sau poate să le repartizeze pe plan local.

Gradul de centralizare a controlului trebuie să fie determinat de importanţa sau dificultatea deciziilor care se iau.

Două principii de bază trebuie totuşi să stea la separarea logică a activităţilor.

- simplificarea, care solicită ca separarea funcţiilor şi subîmpărţirea acestora să fie clară şi să evite suprapuneri şi paralelisme.
- omogenitatea care cere ca gruparea funcţiilor şi a subdiviziunilor să reunească activităţi asemănătoare sau care presupun o corelaţie directă.

Exemple :

- funcţia de producţie şi departamentul de resort poate fi subîmpărţit logic, potrivit produselor, proceselor tehnologice sau categoriile de utilaje.
- funcţia desfacerii produselor se poate împărţi din punct de vedere teritorial, al felului produselor sau categoria clienţilor sau tipurilor de pieţe.

Un alt principiu care trebuie respectat este că nu se vor concepe SO în jurul unei persoane, ci pe baza funcţiunilor principale. Unei organizaţii concepute în jurul unei persoane, chiar când aceasta este competentă îi lipseşte caracterul permanent.

4.1.3. Delegarea autorităţii şi responsabilităţii

Criterii de respectat în acest sens.

- stabilirea unui flux clar al autorităţii şi responsabilităţilor, în ordinea ierarhică de sus pînă jos;
- delegarea autorităţii trebuie făcută pe cât posibil până la nivelurile cele mai jos posibile ale SO;
- limitele sferei de autoritate trebuie să fie determinate cu atenţie, în aşa fel încât să nu existe activităţi care să nu fie acoprerite cu atribuţii precise;
- responsabilitatea trebuie să fie însoţită întotdeauna de autoritatea necesară pentru controlarea activităţii sau pentru executarea unei munci.

4.1.4. Repartizarea pe compartimente a atribuţiilor specifice.

Repartizarea atribuţiilor se face pe baza următoarelor reguli :

- atribuţiile fiecărui încadrat să se limiteze la o singură activitate principală de cîte ori este posibil;
- atribuţiile diferitelor compartimente se vor repartiza în primul rând pe baza descompunerii funcţionale a operaţiilor şi activităţilor, ca şi pe baza asemănării dintre acestea, la firmele mici se recomandă gruparea sub conducerea unei singure persoane, a două sau mai multe funcţii înrudite, de exemplu aprovizionarea şi desfacerea.
- precizarea cu claritate a posturilor la fiecare nivel de autoritate şi atribuirea de sarcini specifice.
- întocmirea de fişe corespunzătoare fiecărui post.

4.1.5. Organizarea şi funcţionarea unor comitete, consilii sau consfătuiri în comitete, consilii sau consfătuiri în cadrul firmei.

Deşi împărţirea activităţilor în diviziuni funcţionale şi subdiviziuni oferă toate avantajele specializării, totuşi obiectivele fundamentale, necesitatea adaptării la cerinţele pieţii precum şi valorificarea superioară a potenţialului creativ uman impun crearea şi funcţionarea unor comitete, consilii şi consfătuiri periodice,.

Avantajele existenţei şi funcţionării unor astfel de comitete :

- încurajează spiritul de cooperare;
- reunesc îndemânarea , experienţa şi inteligenţa mai multor oameni;
- constituie centre de rezolvare a problemelor de interes comun;
- asigură aprecierea în comun a rezultatelor activităţii economice;
- contribuie la evitarea greşelilor costisitoare;
- lărgesc punctul de vedere al membrilor;
- dezvoltă un spirit nou al conducătorului.

În cadrul unei SO adecvate şi raţionale se constituie un număr corespunzător de comitete, de obicei câte un comitet pentru fiecare nivel ierarhic.

Exemple :

- comitetul directorilor ajută pe conducătorul general la formularea sau revizuirea politicii întreprinderii, analizând principalele proiecte sau programe, etc.
- la nivelele inferioare ale SO, de exemplu consfătuirile cu maiştri, comitetele trebuie să rezolve problemele operaţionale şi curente şi de coordonare.

4.1.6. Elaborarea procedurilor standard privind desfăşurarea activităţilor.

Procedurile standard reprezintă instrucţiuni de desfăşurare a activităţilor care cuprind în principal următoarele :

- scopurile activităţilor desfăşurate;
- regulile obligatorii de realizare;
- specifică persoanele şi timpul de execuţie.

Elaborarea şi utilizarea unor proceduri standard prezintă următoarele avantaje :

- degrevează pe conducătorii executivi de preocupări şi amănunte neînsemnate;
- se reduc costurile, se îmbunătăţeşte controlul şi se fixează mai bine responsabilităţile datorită introducerii unei ordini şi a unei metode de lucru;
- ca mijloc de conducere sunt clare şi uşor de amintit.
- oferă o evidenţă a instrucţiunilor şi deciziilor executive.

4.1.7. Elaborarea regulamentelor şi organigramelor.

Această etapă importantă are la bază conţinutul şi cerinţele ROF şi organigramelor prezentate în capitolele anterioare.

4.1.8. Alegerea personalului calificat.

Această etapă trebuie să se realizeze pe baza analizei cerinţelor impuse pentru fiecare post, urmată de găsirea persoanei a cărei calificare corespunde acestor cerinţe.

4.2. Reexaminarea şi perfecţionarea SO.

Reexaminarea SO a unei întreprinderi poate să fie impusă de următoarele considerente :

- a fost concepută defectuos de la început;
- a devenit necorespunzătoare ca urmare a dezvoltării firmei;
- este depăşită din cauza modificărilor în caracterul şi cerinţele activităţii economice desfăşurate;
- aranjamente temporare sau conjuncturale.

Această reexaminare rezultă ca o consecinţă firească a necesităţii adaptării la mediu şi trebuie să se realizeze prin cooperarea tuturor şefilor de compartimente.

Etapele procesului de reexaminare şi perfecţionare.

1. - Alegerea echipei de analiză.

Procesul de reexaminare şi perfecţionare se realizează în majoritatea cazurilor cu o echipă formată din specialiştii firmei,care primesc din partea conducerii delegările corespunzătoare.

În cazurile unor situaţii grave se apelează la organisme externe cărora trebuie să li se asigure cooperare din partea personalului firmei.

2.- Culegerea şi analiza datelor.

Are la bază toate documentele care formalizează SO a unei întreprinderi.

Aceste date se completează cu vizite, discuţii şi observaţii efectuate la faţă locului.

Se elaborează fişe de sinteză şi analiză în care sunt în evidenţă dezacorduri, lipsuri, deficienţe. În anexă se prezintă o listă a deficienţelor tipice.

3. Elaborarea propunerilor.

Pe baza datelor culese şi analizate, echipa trece la analiza detaliată a SO care urmăreşte :

- redistribuirea funcţiilor şi combinarea atribuţiilor;
- desfiinţarea unor departamente, secţii, posturi şi comitete sau înfiinţarea altora;
- schimbarea personalului şi redistribuirea celui devenit disponibil ;
- mărirea eficienţei şi reducerea cheltuielilor.

4. Recomandări în vederea unei tranziţii ordonate.

Echipa desemnată trebuie să propună un plan în vederea trecerii ordonate de la SO veche la cea nouă.

Tranziţia trebuie să evite prejudicierea stării de spirit a personalului şi apariţia unor dereglări în desfăşurarea normală a operaţiilor şi a proceselor curente.

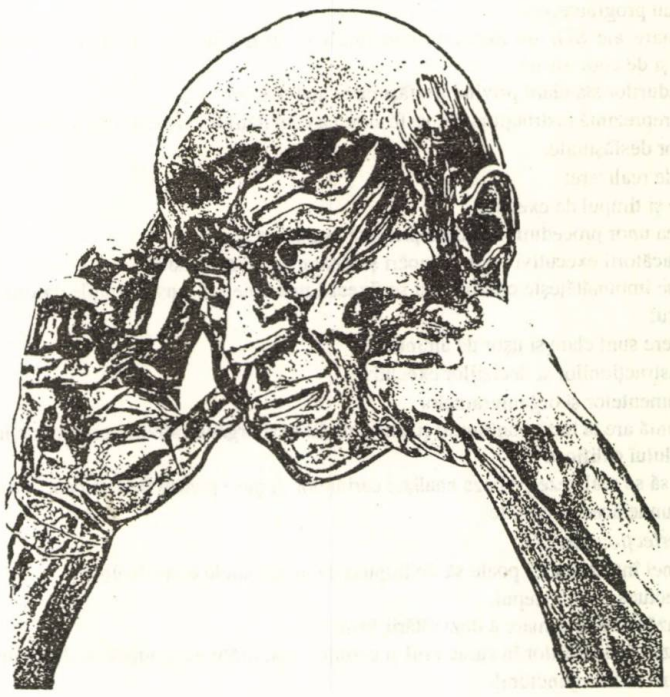
Unele schimbări se pot efectua imediat, altele pot să dureze perioade mai mari, salariaţii valoroşi, devotaţi şi cu experienţă trebuie să fie menţinuţi şi în acest sens se pot crea posturi speciale în care rămân utili.

5. Reanalizarea şi redefinirea politicii întreprinderii.

Are la bază analiza amănunţită a SO a firmei, ca şi a rezultatelor globale ale acesteia.

În acest context se stabileşte în ce măsură politica firmei a fost corespunzătoare şi a fost în concordanţă cu SO. Această fază se aplică în situaţii grele, limită, în care de multe ori se pune în discuţie supravieţuirea firmei.

Dumitru BĂDICA



Conjunctură economică

Agenţii comerciale pentru coordonarea activităţilor de vânzare, cumpărare şi marketing în ţările Europei de est

După 1 dec.1992 compania chimică DSM a deschis o agenţie comercială pentru coordonarea activităţii acesteia în domeniul vânzării, cumpărării şi de marketing pe piaţa poloneză. Această piaţă oferă firmei DSM bune perspective pentru vânzările materialelor plastice, produselor chimice fine, de răşini şi articole din materiale plastice, de la filiala sa Curver Rubbermaid, ca şi pentru cumpărarea a numeroase produse chimice.

Agenţia DSM din Polonia este, după cea din Budapesta (Ungaria) şi Moscova (Rusia), a treia întreprindere comercială est-europeană a acestei firme. DSM, Polonia, va permite grupului intensificarea relaţiilor sale în industria chimică poloneză şi încheierea de noi contracte. Agenţiile DSM asigură activitatea de marketing şi de vânzări/cumpărări pentru Ungaria, Polonia, CSI, Cehia şi Slovacia, România.

Totodată, acestea au un rol important în acordurile de cooperare între DSM şi industria chimică locală.

In decembrie 1991, filiala DSM Curver Rubbermaid a constituit cu firma ungară Pannonplast o societate mixtă pentru producerea şi comercializarea produselor de uz casnic din materiale plastice.

Informations Chimie, nr.345, febr.1993, p.25

L.P.

Activitatea firmei Goodyear în Asia

Firma Goodyear va investi 80 mil.$ pentru dezvoltarea producţiei sale în Asia, în următorii cinci ani. Cu o producţie de automobile în plină dezvoltare, Asia oferă bune perspective de dezvoltare.

Firma Goodyear posedă deja instalaţii în Thailanda, Malaezia, Filipine, Indonezia, Taiwan şi India. Un efort de dezvoltare în valoare de 39 mil.$ este în prezent în curs în Thailanda.

Informations Chimie, nr.345, febr.1993, p.31

L.P.

Piaţa europeană a poliuretanilor

În urma studiului realizat de IAL Consultants asupra pieţei europene de poliuretani s-a stabilit că dezvoltarea producţiei de poliuretani va trebui să fie numai de 2,8 % pe an în următorii cinci ani şi aceasta se va datora presiunii ecologice impuse de emisiile de cloro-fluor-carbon (CEC) şi a reciclării. Consumul de poliuretani a fost în Europa de vest, în anul 1991, de 1,992 mil.t. Spumele au reprezentat 63 % din piaţa europeană, spumele flexibile fiind destinate sectorului de mobilier şi automobile, iar spumele rigide industriei de construcţii şi pentru produse electrocasnice.

Alte produse (adezivi, produse de etanşare şi plastifianţi pe bază de solvenţi) au înregistrat o scădere a producţiei. În acelaşi timp, bune perspective au adezevii fără solvenţi, termofuzibili sau pe bază apoasă. Cererea de elastomeri poliuretanici, va putea să crească simţitor în domeniul fibrelor elastomerice pentru textile. Piaţa elastomerilor microcelulari stagnează datorită crizei industriei europene de încălţăminte.

Piaţa poliretanilor este caracterizată printr-o mare diversificare şi adaptibilitate la o bază largă de materii prime. În ceea ce priveşte oferta de materii prime, Europa a menţinut o supracapacitate, prin construirea de noi unităţi cât şi prin extinderea capacităţilor existente.

Creşterea cererii de izocianaţi aromatici va fi asociată cu disponibilul de MDI mai degrabă decât de TDI. Riscurile legate de producerea şi utilizarea fosgenului vor putea influenţa piaţa izocianaţilor. De aceea, multe societăţi fac investiţii în vederea fabricării izocianaţilor prin procedee care nu se bazează pe fosgen.

Cererea de izocianaţi alifatici creşte într-un ritm foarte rapid datorită dezvoltării aplicaţiilor specializate, mai ales în industria vopselelor.

Potenţialul puternic al acestui sector conduce la creşteri ale capacităţilor de producţie care se vor putea solda printr-o scădere de preţ. Dar una din principalele probleme ale producătorilor de poliuretani rămâne ecologia. Rezultatul va depinde mult de rezultatele programelor de cercetare în legătură cu eliminarea agenţilor CFC şi asupra reciclării produselor uzate din poliuretani.

Informations Chimie, nr.345, febr.1993, p.49

L.P.

Producţia mondială de acid acetic

Producţia mondială de acid acetic a ajuns la 5,6 mil. t în 1990, faţă de o cerere evaluată la 4,6 mil.t. Producţia este realizată în proporţie de 29 % în S.U.A., 25 % în Europa de vest şi 11 % în Japonia.

În 1995 experţii de la SRI International estimează că participarea Statelor Unite va scădea în aceaşi proporţie ca în Japonia, in timp ce participarea Europei de vest va rămâne identică.

In 1995, cererea de acid acetic va creşte cu 3 % pe an pentru a atinge 5,4 mil.t. Ca şi producţia, cererea de acid acetic pe plan mondial va creşte. Tehnologia utilizată pentru producerea acidului acetic s-a schimbat în cursul ultimilor zece ani. În prezent, carbonilarea metanolului este procedeul cel mai frecvent utilizat, urmat de cel pe baza oxidării acetaldehidei. Cele două procedee reprezentau împreună 79 % din capacitatea totală, în 1990.

După 1980, S.U.A. şi Europa de vest sunt principalele două zone exportatoare de acid acetic, în timp ce Japonia va rămâne importatoare.

Informations Chimie, nr.345, febr.1993, p.49

L.P.

Situaţia stirenului pe plan mondial

După un studiu realizat de Chem Systems, cererea de stiren pe plan mondial a fost de 13,7 mil.t în 1991, faţă de capacitatea instalată de 14 mil.t şi se prevede să ajungă la 19,3 mil.t în anul 2000 (ritm de creştere 3,7 % pe an). Statele Unite, Europa de vest şi ţările de pe coasta Oceanului Pacific rămân principalii consumatori.

Piaţa stirenului şi a compuşilor pe bază de stiren este foarte sensibilă funcţie de mai mulţi factori:

- producţia de polistiren şi de răşini acrilonitril-stirenice (ABS) continuă să se deplaseze spre Asia;
- concurenţa comercială este din ce în ce mai dură între polistiren şi polipropilenă, între ABS şi polistiren şi între stiren şi răşinile stirenice;
- ecologişti au antamat o luptă împotriva utilizării polistirenului în fabricarea ambalajelor, ceea ce va putea avea drept consecinţă o reducere a cererii de ABS şi polistiren cu 1 % pe an sau o reducere a producţiei de stiren de 1 mil.t de acum până în anul 2000.

Informations Chimie, nr.345, febr, 1993, p.49

L.P.

Proiecte de privatizare în industria chimică din Polonia

Ministrul industriei din Polonia intenţionează să lanseze o nouă serie de privatizări în anul 1993. Printre acestea sunt menţionate: instalaţia chimică Chemobudowa, Cracovia şi Polifar specializată în vopsele, cu sediul la Ciesyn.

Procesul de privatizare constă, în principal, în vânzarea acţiunilor investitorilor particulari în cadrul unei oferte publice de vânzări. În programul examinat, aproximativ 1500-2000 societăţi vor trebui privatizate în perioada 1993-1994.

Compania Solvay pare să aibă bune şanse de profit prin cumpărarea a două instalaţi de carbonat de sodiu aflate la Inowroclaw şi Janikowo. Capacitatea de producţie a acestora este de ~850000 t/an, cu o cifră de afaceri de ~ 150 mil.$ şi au în total ~4000 salariaţi. Se pare că guvernul polonez intenţionează să vândă împreună aceste două uzine.

Grupul Rhône-Poulenc de asemenea intenţionează să investească în Polonia, căutând să-şi asigure un loc principal în tările Europei de est şi să reducă diferenţa faţă de Solvay, considerată pe primul loc pe plan mondial, dominând piaţa cu o capacitate de 6 mil.t după ce şi-a recuperat instalaţiile sale aflate în ex-R.D. Germană.

O altă societate interesată să investească în industria chimică poloneză este Brunner Mond, filială a companiei Australien Pierce.

Informations Chimie, nr.346, mar.1993, p.79

L.P.

Situaţia industriei chimice din S.U.A.

În Statele Unite, marile companii au fost afectate în anul 1992 în ceea ce priveşte exporturile pe pieţele importante din Japonia şi Europa.

Du Pont, Dow şi Monsanto au înregistrat pierderi şi anume: 3,9 mil. $ pentru Du Pont, 496 mil. $ pentru Dow şi 88 mil. $ pentru Monsanto. Pe de altă parte, confruntate cu stagnarea economiei , companiile au anunţat măsuri de restructurare în ultimul trimestru al anului 1992 între 425 şi 460 mil. $ (funcţie de grup).

Cu acest plan drastic, chimiştii americani trebuie să ia o serie de măsuri în vederea redresării. Pe baza informaţiilor din Data Ressources, cifra de afaceri a chimiei americane ar putea să crească în anul 1993 cu 5,5 %, încât să atingă 312 mrd.$. În acelaşi timp, Departamentul Comerţului, mai modest în aceste previziuni, presupune o creştere de 2 % a producţiei, la fel ca în ultimii doi ani, dar dublu faţă de previziunea pentru chimia europeană care va trebui să se limiteze la o creştere de 1 %, cu mari diferenţe între ţări. Imbunătăţirea vânzărilor în industria automobilelor şi a produselor de uz casnic vor constitui principalii factori de creştere.

Totuşi, numeroase necunoscute, vor influenţa evoluţia: cursul dolarului, condiţiile economice ale ţărilor importatoare, preţul barilului de ţiţei şi al altor materii prime. Se prevede ca exporturile să crească în 1993 cu 4 % (44 mrd.$ în 1992) şi de asemenea importurile cu 6 % (27,3 mrd.$ în 1992). Aceasta va degaja pentru al patrulea an consecutiv, un excedent comercial apreciabil (20,5 mrd.$). Totuşi, vor apare unele schimbări.

Astfel, numeroase ţări în curs de dezvoltare caută să se elibereze de dependenţa lor de alte tări, devenind producătoare. De exemplu, Malaezia şi Indonezia vor putea să-şi satisfacă necesarul de produse chimice de bază din producţia internă începând cu anul 1995. De aceea, marile companii vor trebui să accelereze dezvoltarea sectoarelor de produse cu valoare adăugată înaltă (pentru industria aerospaţială, electronică, construcţii). Perspectivele, pentru chimia de bază, nu sunt optimiste: de abia după 1995 se va putea realiza echilibrul între cerere şi ofertă.

Tehnopolimerii şi produsele farmaceutice (în ciuda ameninţărilor care planează asupra acestora) vor menţine creşterea producţiei chimice. Se vor adăuga diverse produse importante ca de exemplu: produsele oxigenate destinate carburanţilor, produsele agrochimice ca şi cele din domeniul biotehnologiei, etc.

Chimiştii americani continuă eforturile lor pentru pregătirea viitorului, menţinând nivelul bugetului de cercetare şi dezvoltare (15 mrd.$ în 1992) şi al investiţiilor (25 mrd.$) la un nivel ridicat.

Informations Chimie, nr.346, mar.1993, p.82

L.P.

Industria chimică din Marea Britanie

Producţia în industria chimică britanică se apreciază să crească în 1993 cu 1,5 % în comparaţie cu creşterea de 0,5 % în 1992 faţă de 1991.

Exporturile au crescut în 1992 cu 6,5 % în volum iar importurile, puţin mai mult, cu 7 %. Excedentul

comercial va trebui să crească atingând 3,4 mrd. £ + 400 mil.£). Exporturile vor trebui să crească încă cu 4 % în timp ce importurile nu vor progresa decât cu 3 % în 1993. Investiţiile ar putea creşte cu 2 %. Această apreciere este optimistă ţinând seama de presiunile asupra marjelor şi a declinului rentabilităţii care ar putea antrena o nouă scădere a investiţiilor (în 1992 s-a înregistrat o scădere de 1,2 %). Nici perspectivele locurilor de muncă nu sunt optimiste, deoarece se apeciază că se va înregistra o nouă scădere de 3,3 %, respectiv scoaterea din producţie a aproximativ 10000 salariaţi. Cu excepţia industriei farmaceutice, nici un alt sector nu va fi cruţat de o încetinire a ritmului de creştere a producţiei. Cea mai afectată, în anul 1992, a fost chimia organică şi industria îngrăşămintelor chimice, ale căror vânzări au scăzut cu 2 şi respectiv 4 %. Detergenţii şi fibrele chimice au înregistrat o creştere modestă de 2 %, vopselele au progresat cu 1,5 %, cosmeticele cu 1 %, materialele plastice cu 0,5 % iar produsele organice nu au înregistrat nici o schimbare. Produsele farmaceutice au înregistrat o creştere mai mare, de 5 %.

În 1993, produsele farmaceutice se apreciază să crească cu încă 4 %, urmate de coloranţi (+3 %), detergenţi (+2,5 %), vopsele (+1,5 %), fibrele chimice şi produsele organice (+1 %).

În domeniile: materiale plastice, produse anorganice şi cosmetice, nu se apreciază schimbări faţă de anul 1992.

Informations Chimie, nr.346, mar.1993, p.89

L.P.

Evoluţia pieţei ambalajelor în Europa de vest

Industria de materiale plastice a evoluat mult în ceea ce priveşte legislaţia în vederea protecţiei mediului înconjurător. Diferite ţări au anunţat măsurile riguroase luate. Germania, de exemplu, a hotărât să înceapă recirculareа sistematică a ambalajelor uzate, iar Belgia şi Marea Britanie aşteaptă apariţia reglementărilor oficiale ale CEE. Olanda, Belgia şi Luxemburg, încearcă să stimuleze cooperarea voluntară a fabricanţilor şi distribuitorilor de ambalaje.

Pe baza unei analize publicată de un birou internaţional de cercetare al firmei Frost & Sullivan, ansamblul ambalajelor flexibile şi rigide reprezintă o piaţă de 3,2 mrd.$. Principalii clienţi sunt industriile alimentare şi de băuturi şi sectoarele medicale şi farmaceutice. Ambalajele din polistiren sunt cele mai solicitate pentru alimente şi băuturi. Vânzările acestora vor trece de la 1000 mil.$ în 1992 la 1153 mil. $ în 1996. Urmează ambalajele din polietilenă de densitate joasă şi de densitate joasă lineară a căror vânzări vor progresa de la 783,6 mil.$ la 799,4 mil.$, în timp ce ambalajele din polipropilenă vor atinge 1007 mil.$ în 1996 faţă de 679 mil.$ în 1992.

În ceea ce priveşte repartiţia geografică, Germania ocupă locul întâi urmată de Marea Britanie, Italia şi Franţa. Frost & Sullivan constată că, în sectorul alimentar şi al băuturilor, ambalajele flexibile reprezintă 47 % din piaţă faţă de 53 % cele rigide. Există un potenţial de creştere pentru toate foliile flexibile din oxid de polipropilenă (PPO), polietilenterftalat (PET) şi poliamidă (PA).

Dar, ca în cazul tuturor producţiilor la scară mare, micşorarea preţului constituie un factor inevitabil prin introducerea de procedee de fabricare cu un maxim de eficacitate. Pe alte două pieţe - sectoarele medical şi farmaceutic - vânzările de ambalaje din materiale plastice flexibile şi rigide au crescut de la 86,5 la 138,7 mil.$ în cinci ani. În aceste sectoare domina policlorura de vinil cu 27,5 mil.$ în 1991. Dar din 1993 până în 1996, PVC va ajunge pe locul trei după PET şi polietilena de joasă densitate lineară,care vor reprezenta 41,4 şi respectiv 33,4 mil.$. Sectorul farmaceutic reprezintă 40 % din total în comparaţie cu 60 % pentru produsele sterilizabile medicale. Învelişul flexibil va înlocui hârtia odată cu introducerea învelişului din material plastic suprapus şi sudat în jurul produsului sterilizat. Viitorul va depinde de dezvoltarea polipropilenelor mai translucide şi mai rezistente, în special la cald, ceea ce le va permite captarea unei părţi din piaţa polistirenului şi a policlorurii de vinil, mult mai costisitoare. În prezent, vânzările de ambalaje din PVC rămân constante, dar este dificil de a prevedea evoluţia lor după 1994 având în vedere legislaţiile de protecţia mediului înconjurător.

Informations Chimie, nr.346, mar.1993, p.90

L.P.

Situaţia pesticidelor în Franţa

În campania agricolă (1/x/91 - 30/IX/92) s-a înregistrat o scădere sensibilă a vânzărilor principalelor tipuri de pesticide.

Scăderea este foarte mare în domeniul insecticidelor (-20%), destul de mare pe piaţa erbicidelor (-11 pînă la -12%) şi relativ mică pe piaţa fungicidelor (-2 pînă la 3%). În total vânzările de pesticide au înregistrat o scădere de aproximativ 10% în 1991/1992 în raport cu anul precedent. Vânzările de fungicide au înregistrat o scădere mai mică datorită necesarului în viticultură şi pomicultură. Piaţa fungicidelor în Franţa reprezintă 38% din vânzările totale de pesticide. Piaţa insecticidelor (14,7% din vânzări) a scăzut puternic(-20%) în cazul culturilor mari. Vânzările de erbicide au scăzut în special datorită limitării dozelor. Cu 38,8% din vânzările totale, erbicidele îşi vor micşora cifra de afaceri în special în utilizarea pentru culturi mari.

Informations Chimie, nr. 346, mar.1993, p.90

L.P.

Modernizarea staţiei de epurare a apei în Ungaria

Grupul Soaf a creat în Ungaria firma TES Hongrie şi a semnat primul contract în valoare de 43,5 mil.franci pentru modernizarea şi mărirea staţiei de epurare a apei (48000 mc pe zi) oraşului Kecskemet (250000 locuitori). Lucrările vor începe în decembrie 1993.

După realizarea şi montarea a două cuptoare rotative la un incinerator de deşeuri industriale la Usti (Cehoslovacia), care va fi pus în funcţiune în iunie 1993, aceasta este cea de a doua colaborare a grupului Soaf în Europa de est.

Informations Chimie, nr.346, mai 1993, p.95

L.P.

Situaţia îngrăşămintelor cu fosfor pe plan mondial

În timp ce creşterea cererii mondiale de îngrăşăminte cu fosfor a fost de 7% pe an în cursul anilor '60, aceasta a scăzut la 4% în deceniul următor pentru a se plafona la mai puţin de 2% pe an în timpul anilor '80.

Deceniul '90 a început mai prost, cu o scădere de 2,7% a consumului mondial de P_2O_5 în anul 1991 intervenind după o relativă stagnare în anul 1990 (-0,5%) şi o puternică micşorare din 1989(-4,2%).

Dacă înrăutăţirea economiei în domeniul agricol în ţările Europei de est şi în CSI ca şi reglementările impuse de Piaţa Comună au avut un rol important în criza industriei îngrăşămintelor, există şi un alt element de care trebuie să se ţină seama din ce în ce mai mult, cel al cercetării auto-suficienţei alimentare. Asfel, producţia şi consumul de îngrăşăminte în toate zonele cu presiune demografică mare(ex.Africa), continuă să crească, în timp ce acestea sunt în medie , stagnante în ţările dezvoltate. O altă consecinţă este apariţia de supracapacitate considerabilă în industria îngrăşămintelor în general şi în cea a celor cu fosfor îndeosebi.

La aceasta se adaugă constrângerile, din ce în ce mai severe, de protecţie a mediului înconjurător, care au forţat un mare număr de producători de P_2O_5 să-şi închidă instalaţiile fiind lipsite de mijloace economice şi ecologice acceptabile pentru a scăpa de fosfogipsul, provenit din producţia acidului fosforic de cale umedă prin atac sulfuric. Astfel, în Europa au fost închise şase instalaţii de acid fosforic. In trei ani, capacitatea totală a ţărilor din Piaţa Comună a fost micşorată la jumătate, iar numai în Franţa , ţara cu consumul cel mai mare din Europa de vest de îngrăşăminte cu fosfor, capacitatea a scăzut la un sfert din cât era cu un an în urmă.

Capacitatea de producţie totală a ţărilor din Piaţa Comună a fost în noiembrie 1992 de 1830 mii t P_2O_5 iar capacitatea totală în Europa de vest şi de est, de 11174 mii t P_2O_5.

În celelalte zone s-au produs : 14089 mii t P_2O_5 în America de Nord, 812 mii t în America Latină, 5550 mii t Africa, 1335 mii t în Orientul Mijlociu şi Golful Arabo-Persic şi 3761 mii t în Asia şi Oceania.

Capacitatea de producţie a instalaţiilor de îngrăşăminte cu fosfor pe plan mondial a fost în noiembrie 1992 de 36721 mii t P_2O_5, iar noi capacităţi în construcţie, de 2494 mii t P_2O_5.

În cadrul Europei, Rusia are capacitatea totală cea mai mare (4000 mii t P_2O_5) în America. S.U.A. cu 12664 mii t P_2O_5 şi în Africa, Maroc cu 2780 mii t P_2O_5. Celelalte zone şi ţări au capacităţi mult mai mici.

Informations Chimie, nr. 345, febr. 1993, p.69

L.P.

Situaţia glicerinei pe plan mondial

În timp ce preţul glicerinei s-a redresat mult în anul 1992 în SUA (60-65 c/lb faţă de 35-40c/lb la sfârşitul anului 1991), s-ar putea ca în viitor situaţia să se schimbe. Producătorii de glicerină au înregistrat o supracapacitate în anul 1993 şi se prevede că în 1995 excedentul va depăşi 50000 t / an pe o piaţă care se cifrează la 800 mil. $ pentru puţin peste 650000 t/an.

Această situaţie va antrena o scădere a cursului (tona de glicerină se negociază în prezent la 1950 DM în Europa şi între 1825 şi 2020 DM în S.U.A.)

Fabricarea esterilor metilici utilizaţi în locul carburanţilor clasici, pornind de la uleiuri vegetale şi metanol, disponibilizează cantităţi importante de glicerină ca subprodus.

Producţia acestor esteri metilici care sunt, în prezent, într-o perioadă de început (205000 t în total, din care 175000 t în Europa), în anii următori va creşte rapid. Producţia mondială a acestora va ajunge la 1,2 mil.t în 1995 (cea a carburanţilor diesel obişnuiţi fiind de 160 mil .t. Dezvoltarea substituenţilor dietilici ai materiilor grase vor putea de asemenea să influenţeze producţia (în cantităţi excedentare) de glicerină.

În total, din 1993 pînă în 1995, producţia de glicerină rezultată din fabricarea "biodieselului" va atinge ~ 75 000t.

Aceasta va reprezenta 10% din producţia mondială de glicerină prevăzută să ajungă în anul 1995 la 734 000t.

De asemenea producţia glicerinei provenită din fabricarea alcoolilor graşi, în prezent de 78 000 t, va ajunge în 1995 la 114 000 t (+46% în trei ani). Produsele tensio-active pe bază de alcooli graşi lineari îşi consolidează poziţia concurenţială în raport cu LAB (alchilbenzen-sulfonat linear).

Industria săpunurilor generează prin saponificare clasică 21 000t glicerină (1992). Această tehnologie veche va fi treptat înlocuită în favoarea săpunurilor pe bază de acizi graşi distilaţi (DFA) obţinuţi prin hidroliza trigliceridelor. Această nouă materie primă va contribui la obţinerea unui săpun fin. Producţia corespunzătoare de glicerină, care a atins 74 000 t în 1992, va continua să crească sensibil (77 000 t în 1993, 81 000 t în 1994 şi 85 000 t în 1995). În acelaşi timp producţia de glicerină sintetică (pe bază de propilenă şi clor via epiclorhidrină) va scădea cu 30%. Dow Chemical este principalul producător pe plan mondial de glicerină sintetică (cu 65% din capacitatea nominală şi 82% din capacitatea efectivă).

Singura încercare pentru producătorii de glicerină sintetică de a-şi menţine profitul constă în raţionalizarea puternică şi reducerea continuă a costurilor. În plus, trebuie căutate noi pieţe. În timp ce producţia de glicerină va creşte cu 15 % până în 1995, consumul va creşte, în medie, cu 7 % în aceeaşi perioadă. În timp ce în Europa şi SUA va creşte cu 3 % până în 1995, în China va creşte cu 27 % (56 000t în 1995), iar pe alte pieţe, de exemplu în Orientul Îndepărtat va creşte cu

12,5 %. Trebuie însă să se ţină seama că, în această zonă a apărut un nou producător de glicerină, Malaezia (21 000 t în 1986, 37 000 t în 1991 şi 102 000 t în 1996). Se prevede însă o revenire a producţiei de glicerină sintetică într-un viitor mai îndepărtat, reluându-şi locul anterior perioadei de concurenţă cu alte materii prime (în special poliolii naturali sau sintetici - în numeroase aplicaţii). Este adevărat că situaţia costului va fi determinantă.

Informations Chimie, nr. 345, febr. 1993, p. 102

L.P.

Simpozioane, Congrese

Cel de al treilea simpozion internaţional de "Higienă şi probleme de sănătate la locul de muncă" va avea loc la Ghent-Belgia în perioada 20-22 octombrie 1993.
Simpozionul va fi însoţit de o expoziţie specializată şi va acoperi teme de interes general în domeniu, cum ar fi proceduri şi probleme legate de valorile limită de expunere la agenţi chimici biologici la locul de muncă, legate de cadrul legal şi stabilirea acestuia, aspecte privind prevenirea şi mlsurile luate de conducerile intreprinderilor în cazuri de expunere la agenţi chimici, fizici (zgomot, vibraţii) şi biologici ca şi măsurile de informare a muncitorilor asupra standardelor de higienă şi sănătate la locul de muncă.
Se solicită lucrări.
Pentru informaţii suplimentare vă puteţi adresa la:
Ti-K VIV - Technologish Institute Desguinlei 214,
B - 2018 Anvers, Belgia
tel. (03)216 09 96
fax (03) 216 06 89
Attn.Rita Peys

În perioada 8-13 noiembrie 1993, la Mexico City va avea loc al 10-lea Târg Internaţional de Materiale Plastice, sub sponsorizarea Asociaţiei Industriei Materialelor Plastice (ANIPAC) şi a celor trei camere ale industriei materialelor plastice: CAINTRA, CANACINTRA şi CAREINTRA.
Scopul târgului este de a populariza realizările acestui domeniu în Mexic precum şi de a găsi parteneri străini în utilizarea de noi tehnologii şi aplicaţii, echipamente noi, dezvoltatrea producţiei de materiale şi aditivi noi precum şi asistenţă în aplicarea noilor sisteme de conducere care să ridice calitatea activităţilor curente din Mexic.
Relaţii suplimentare se pot obţine la adresa:

PROMOCION CREATIVA INTERNACIONAL S.A.
DE C.V. Ascenso al Obispado 1899-9 Col Obispado
Monterrey N.L. 64010 Mexico
tel: (83)48-1500, 46-6532,
fax: (83)46-3863

În perioada 18-20 ianuarie 1994, la Palatul Culturii din Praga-Republica Cehă, va avea loc cea de a doua ediţie a "EASTCHEM", manifestare care va include o expoziţie şi o conferinţă asupra produselor chimice din Europa centrală şi de răsărit.
Printre participanţi se vor număra producători, cercetători, reprezentanţi comerciali şi specialişti în engineering pentru construcţia de instalaţii şi utilaje din diferite domenii ale industriei chimice, cum ar fi: adezivi şi substanţe de etanşare, produse chimice pentru agricultură, catalizatori, acoperiri de protecţie, lacuri, vopsele, cerneluri, produse cosmetice şi farmaceutice, cauciucuri, materiale plastice, polimeri etc.
Pentru relaţi suplimentare vă puteţi adresa la:

EXPOCONSULT
P.O.Box 200
3600 A E Maarssen, Olanda
tel : 31 3465 73777
fax: 31 3465 73811
Attn. Cornelien Baijens

DECHEMA e.V., societate tehnico - ştiinţifică non profit, care coordonează cooperarea interdisciplinară în toate domeniile ingineriei chimice, anunţă:
Cea de a 24-a expoziţie-congres ACHEMA 94, care va avea loc la Frankfurt am Main în perioada 5-11 iunie 1994.
Expoziţia-congres se va concentra asupra progresului realizat în toate domeniile de prelucrare a materialelor şi anume în: industria chimică, alimentară, farmaceutică, ceramică etc.; producătorii de instalaţii, aparatură, sisteme şi echipamente prezentându-şi cele mai recente realizări în acest sens.
Pentru relaţii suplimentare referitoare la participare şi trimitere de lucrări vă puteţi adresa la:

DECHEMA e.V.
PO Box 15 01 04
Theodor Heuss-Allee 25
D 6000 Frankfurt am Main 15 Germania
telex: 412 490 deha d
telefax: (069) 75 64 - 201
telefon: (069) 75 64 - 230 (expozanţi)
-238 (expozanţi)
-242 (vizitatori)
-243 (conferenţiari)

Informaţii tehnico-ştiinţifice

RECICLAREA POLIAMIDEI 6

Firma Novalis Fibres, filială comună a companiilor Rhône Poulenc şi SNIA Fibres specializată în producţia, vânzarea fibrelor poliamidice pentru covoare şi mochete, va dezvolta activitatea în domeniul reciclării.
În acest scop se va investi o sumă de 35 mil.F pentru modernizarea unei instalaţii în vederea reciclării poliamidei 6, care se află la Cesano-Maderno, Italia. Instalaţia, cu o capacitate de 15000 t/an va intra în funcţiune la sfârşitul anului 1993.
Novalis Fibres va fi primul producător european care va reutiliza fire şi fibre-deşeuri textile şi produse finite uzate, ca de exemplu plase de pescuit, pâslă sau piese din materiale plastice pe bază de poliamidă 6.
În Europa, peste 500 000 t/an poliamidă 6 sunt utilizate în fabricarea textilelor sintetice, covoarelor şi mochetelor, ţesăturilor nețesute şi materialelor plastice de uz tehnic.

InformationsChimie, nr.345, febr. 1993, p.24

L.P.

UN NOU PRODUS PENTRU COMBATEREA OBEZITĂŢII

Firma Roche care cooperează deja de mai mulţi ani cu firma Chemie Linz în domeniul de sinteză organică fină, intenţionează să antreneze grupul austriac într-un proiect de fabricare, la scară industrială, a produsului Orlistat. Această moleculă, în prezent în fază de experimentare clinică, a dat bune rezultate în tratarea obezităţii congenitale inhibând, după un mecanism nou, o enzimă digestivă de scindare a lipidelor. După primele experimentări clinice, asociate cu un regim corespunzător, produsul permite reducerea durabilă a greutăţii pacientului. Firma Linz este deja asociată cu grupul elveţian, în cadrul unui proiect bi-anual, pentru punerea la punct a metodelor de sinteză a produsului Orlistat, în mai multe etape.
Chemie Linz lucrează la optimizarea procedeului. Producţia de "principiu activ" la scară industrială este în curs de studiere.
Instalaţia va fi construită în Austria în cadrul platformei firmei Chemie Linz. Aceasta va furniza firmei Roche principiul activ iar produsul va fi lansat pe piaţă, înainte de anul 2000.

InformationsChimie, nr.345, febr.1993, p.36

L.P.

PROCEDEE DE RECUPERARE A DEŞEURILOR INDUSTRIALE

Centrul Tredi, filială a EMC Services din Hamburg s-a specializat în recuperarea deşeurilor industriale minerale provenite în special din operaţiile de tratament de suprafaţă. Centrul este echipat cu o unitate de tratare fizico-chimică, o unitate de regenerare a răşinilor schimbătoare de ioni, o unitate de condiţionare a deşeurilor reciclabile şi o unitate de eliminare a deşeurilor toxice.
În 1992 au fost tratate 35 000 t deşeuri la Hamburg (50 % acizi, 20 % produse alcaline, 15 % soluţii cromatice, 10 % cianuri), din care 80 % în atelierul fizico-chimic, care generează peste 12 000 t deşeuri minerale (pe bază de hidroxizi de cupru, zinc, nichel, crom şi cadmiu) stabile şi inerte, plasate până acum într-o lagună de 12 000 m^3. Depozitarea acestor deşeuri devenind problematică, cercetătorii de la Centrul Tredi au fost preocupaţi, încă din anul 1993, să găsească o soluţie în vederea reducerii cantităţilor atât în volum cât şi în tonaj. Firma EDF a obţinut rezultate promiţătoare folosind un sistem de încălzire prin inducţie (vis chauffante). Acest sistem are funcţia de a usca deşeurile de hidroxizi de metale grele după ce au fost tratate fizico-chimic.
Firma EDF, care deţine un brevet pentru principiul de funcţionare, este în căutarea partenerilor industriali pentru fabricarea aparaturii. Testele realizate la Centrul Tredi au permis un câştig de masă de 45 % şi un câştig în volum de 24 % faţă de un consum de 420 kWh/t deşeuri tratate. Investiţiile pentru instalaţie se ridică la 31 mil.F. Se apreciază că procedeul va fi utilizat în anul 1993.
Pe de altă parte, Tredi, în colaborare cu „l'Ecole de Chimie de Strasbourg" a dezvoltat un procedeu de extracţie lichid/lichid a soluţiilor cu cromaţi sub formă de bicromat de potasiu, produs reutilizabil pentru tanarea pielei sau în compoziţiile diferitelor vopsele. O instalaţie pilot este deja în funcţiune. Urmează în curând folosirea procedeului la scară industrială pentru diminuarea a 2000 t/an deşeuri.
O altă colaborare este între Tredi, l'Ecole de Chimie din Strasbourg şi SNPE în producerea feritelor (Fe, Ni, Zn sau Fe, Ni, Co). Realizată în aval de tratarea fizico-chimică, această operaţiune permite producerea a 40 t ferite, cu un potenţial de 400 t/an. Studiile sunt în curs pentru producerea pe cale termică a feritelor Fe-Zn-Ca pornind de la deşeuri deja depozitate în lagună.
Dacă toate aceste trei proiecte vor atinge stadiul industrial va putea fi tratată 80 % din cantitatea de efluenţi. Aceasta înseamnă că în loc de 12 000 t/an deşeuri, vor rămâne după tratare 1000 t/an ,ceea ce va

permite prelungirea exploatării lagunei până în anul 2000 în loc de 1995.

După anul 1984, peste 15 mil.F au fost consacraţi cercetării la Hamburg. În plus faţă de cheltuielile obişnuite (~ 5 mil.F), o sumă de 4 mil.F este prevăzută în 1993 pentru extinderea laboratorului.

Informations Chimie, nr.345, febr.1993, p.51

L.P.

VALORIFICAREA ENERGETICĂ A DEŞEURILOR DE ANVELOPE

Societatea Valerco, de la St.Pierre de Chandieu, transformă în granule anvelope nereşapate care sunt utilizate drept combustibil pentru fabrica de ciment Vicat de Montalieu. În urma unui studiu iniţiat de firma Envirhônalpes, au fost puse în funcţiune 12 centre de colectare pentru a achiziţiona anvelope uzate nereşapabile provenite de la garaje şi servicii tehnice din oraşele din regiunea Rhône-Alpes.

Informations Chimie, nr.345, febr.1993, p.51

L.P.

PERFECŢIONĂRI ÎN INDUSTRIA ACIDULUI FOSFORIC

În Tunisia, acidul fosforic este produs prin procedeul Siape.

Acesta este un procedeu, care se bazează pe filtrarea unui terci preparat pornind de la tratarea rocii fosfatice cu acid sulfuric.

După filtrare numai faza lichidă care este acid fosforic (28 % P_2O_5) este recuperată, în timp ce faza solidă, constituită în principal din sulfat de calciu dihidrat ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) este îndepărtată.

Procedeul dihidrat are inconvenientul de a produce un acid fosforic, care conţine o serie de impurităţi prezente în minereu.

Analizele metalelor grele, efectuate prin absorbţia atomică pe eşantioane medii de minereu fosfatic din bazinul Gafsa şi analizele acidului fosforic (28% P_2O_5), produs prin procedeul Siape pe baza acestui minereu, au arătat că transferul de metale grele din minereu în acidul fosforic se realizează în mod selectiv. Aceste analize au arătat că stronţiul, mercurul, cuprul, titanul şi plumbul se regăsesc, după filtrarea terciului, în materialul solid, care se îndepărtează, în timp ce zincul, arseniul, nichelul, magneziul, cromul, vanadiu, taliul şi cadmiul au tendinţa, de obicei, de a trece în faza lichidă.

Aceste elemente au fost, în aceeaşi măsură, analizate, după concentrare, într-o instalaţie pilot de concentrare a acidului fosforic 28 % P_2O_5 în acid 54 % P_2O_5. După concentrarea acidului fosforic, conţinutul celor mai multe din elementele menţionate evoluează în acelaşi raport cu P_2O_5. Deci, utilizarea acidului fosforic produs în Tunisia pentru producerea acidului concentrat (54 % P_2O_5) sau a îngrăşămintelor cu fosfor, nu este indicată, mai ales din cauza conţinutului de cadmiu, a cărui prezenţă depăşeşte mult noile norme impuse de ţările membre din Piaţa Comună, fixate la mai puţin de 0,75 mg la 1 % fosfor, respectiv mai puţin de 18 ppm pentru acidul fosforic vandabil (faţă de 25 ppm în acidul de 28 % şi de 38 ppm în acidul de 54 % P_2O_5).

Această situaţie a condus producătorii de acid fosforic la angajarea programelor de cercetare pentru dezvoltarea unor tehnici de purificare a acidului fosforic.

Multe din aceste metode sunt în prezent experimentale la scară pilot pentru eliminarea cadmiului, fie din acidul fosforic, fie din roca fosforică.

Procedeul CFB (Chemische Fabrik Budenheim) utilizează drept agent de extracţie un clorhidrat de amină dintr-un amestec de hidrocarburi şi un agent complexant cu selectivitate înaltă. În acest procedeu, acidul fosforic brut necesită o decantare înaintea operaţiei de extracţie. Cadmiul este, în primul rând, deplasat cu ajutorul solventului sub formă de complex cu azot de tip $(R_3N)^{2+}$ $(CdCl_4)^{2-}$ apoi precipită la pH fix sub formă de sulfură prin tratare cu sulfură de sodiu şi în final eliminat prin filtrare. Firma CEB dispune din 1992 de o instalaţie pilot cu o capacitate de 1-2 t/h P_2O_5. Rezultatele experimentale arată că procedeul aplicat unui acid brut (27 % P_2O_5) permite scăderea conţinutului de cadmiu de la 0,0038 % la 0,0001 %, fără modificarea semnificativă a concentraţiei altor elemente (Zn, Cu, Al, Fe, Cr, V, Si).

Procedeul Adex dezvoltat de firma Hoechst este bazat tot pe tehnica de extracţie cu solvent pentru eliminarea din acidul fosforic a mai multor metale grele, ca de exemplu cadmiu, cupru, plumb şi mercur.

Agentul de extracţie este un ester de tip dialchilditiofosforic (bis-2-etilhexil ditiofosforic). Prin adăugarea a 0,05-0,3 % din acest agent se constituie o fază organică conţinând complecşi insolubili cu diferite metale grele uşor de separat din acidul fosforic. Pentru accelerarea reacţiei şi îmbunătăţirea separării sunt utilizaţi absorbanţi. Rezultatele anunţate pentru acest procedeu arată că se poate obţine un acid fosforic cu mai puţin de 1 ppm cadmiu. Procedeul a fost experimentat cu fosfaţi din Togo şi Senegal şi poate fi utilizat la scară industrială.

Procedeul Prayon contrar altor metode, nu este specific eliminării cadmiului sau a altor elemente conţinute în acidul fosforic. Acesta este, mai degrabă, un procedeu de purificare a acidului cu conţinut mare de P_2O_5 (58%-68% P_2O_5) pentru a obţine acid fosforic de calitate superioară (alimentar şi farmaceutic). Acest procedeu constă în extracţia cu solvent organic compus din 50-95% diizopropileter (Dipe) şi 5-50% tri-n-butilfosfat (TBP). Ca şi în alte procedee, acesta

necesită o pretatare a acidului inițial, în deosebi pentru îndepărtarea sulfaților, fluorului, arseniului, materiilor organice și a solidelor în suspensie, de așa manieră încât acidul purificat să răspundă la specificațiile următoare: P_2O_5 (58-60%), SO_2 (mai puțin de 0,25 %), F (mai puțin de 0,25 %), As (mai puțin de 1 ppm). Rezultatele publicate arată că proporția de cadmiu în acidul fosforic astfel tratat este de mai puțin de 0,2 ppm.

Pechiney - metodă de eliminare a cadmiului prin procedeul propriu de extracție a uraniului din acidul fosforic. Tehnica utilizată este flotația ionică. Agentul de colectare, dietilditiofosfatul de sodiu, formează cu cadmiul un precipitat stabil în mediu foarte acid.

Acest procedeu necesită patru etape: o pretratare a acidului fosforic brut, o complexare a cadmiului cu agentul de colectare, o flotație pentru deplasarea cadmiului din acid și în final, o filtrare pentru eliminarea complexului format. Acest procedeu permite eliminarea a peste 90 % din cadmiul conținut în acidul brut.

Procedeul PECO (Phosphate Engineering and Construction Cy) a fost utilizat inițial pentru reducerea proporției de magneziu în acidul fosforic provenit din fosfații de calitate inferioară, din Florida.

În acest procedeu este folosită o rășină schimbătoare de ioni în strat fix pentru eliminarea magneziului din acidul fosforic (30 % P_2O_5).

Analiza acidului purificat a arătat că multe alte elemente (impurități cationice) ca de exemplu calciu, fier, sodiu, potasiu și cadmiu se fixează pe rășină. Proporția de cadmiu este redusă astfel cu 85 %, respectiv de la 61 ppm la 9 ppm. Singurul handicap al acestui procedeu constă, în prezent, în operația de regenerare a rășinii. Aceasta suferă o colmatare în timpul spălării în acid sulfuric.

Procedeul PECO-PCS permite valorificarea fosfaților cu conținut scăzut de P_2O_5 rezolvând problemele de îndepărtare a produselor insolubile și a fosfogipsului. Tehnica cuprinde un prim atac al minereului cu acid fosforic 20 % care face posibilă trecerea fosfatului în totalitate în fosfat monocalcic solubil. Soluția eliberată de inert este tratată cu acid sulfuric 98 % și transformată într-un acid fosforic de bună calitate și $CaSO_4$ dihidrat.

Acest nou procedeu poate totuși trata minereu al cărui conținut de P_2O_5 nu depășește 10 %.

Testat în instalația pilot de la Lakeland, Florida, SUA, procedeul PECO-PCS a fost experimentat cu fosfații din Kara Tau (Asia centrală). Acest procedeu se aplică numai în cazul zăcămintelor sărace ceea ce va mări disponibilitatea mondială de minereuri exploatabile și numărul țărilor susceptibile de a produce P_2O_5 necesar pentru aprovizionarea proprie. Rămâne problema costurilor de investiții și a exploatării al cărui studiu este în curs.

Procedeul companiei ICL din Israel dezvoltat în centrul de cercetare propriu IMI. Această tehnologie, care beneficiază deja de câteva referințe industriale (două uzine în Israel, una în India și proiecte în India și China) se bazează pe un atac clorhidric al minereului de fosfat derivat dintr-un procedeu utilizat pentru producerea P_2O_5 purificat destinat pentru alimentarea animalelor. Dizolvarea minereului sfărâmat (20 mesh) cu HCl (32 %) și reciclarea HCl se realizează într-o serie de reactoare agitate. După separarea produselor insolubile prin floculație, soluția este extrasă cu ajutorul unui amestec de pentanoli, apoi reextrasă în apă și concentrată într-un evaporator cu triplu efect cu eliminarea HCl (care este recirculat). Acidul poate fi obținut la concentrația dorită (până la 85 %), conținând 250 ppm Cl, 250 ppm F, 500 ppm $CaSO_4$ și 1500 ppm Fe). Efluenții lichizi, după neutralizare la pH 7, conțin (9-10 m^3/t P_2O_5) în principal $CaCl_2$; gazele sunt spălate pentru eliminarea HCl și HF (0,3-0,5 kg/t P_2O_5) și solidele (0,4-0,5 kg/t P_2O_5) sunt eliminate în lagună. Investițiile, la limita bateriei, se ridică la 40 mil.$ pentru o instalație de 75 000 t/an (250 t/zi) P_2O_5. Bilanțul de materiale și energie este avantajos: 3,3 t minereu (32 % P_2O_5) per tona P_2O_5, 2,2 t HCl 100 % (la 32 % acid), 4 t abur și 150 kWh. Singurele probleme: consum important de solvent (15 kg/t P_2O_5) și coroziunea care se datorește utilizării acidului clorhidric care este prezent în toate instalațiile, de unde obligația de a recurge la oțel cauciucat, la grafit și la materialele plastice.

În ceea ce privește procedeele de reducere a cantității de cadmiu din minereu, acestea nu urmăresc eliminarea cadmiului ci doar deplasarea acestuia în alt mediu, de exemplu în terciul rămas care urmează să fie tratat pentru extragerea cadmiului. Pentru evitarea unei astfel de proceduri, alte societăți preferă să-și îndrepte cercetările spre extracția și recuperarea directă a cadmiului. Aceste studii au fost aplicate exclusiv pe roci fosfatice, bazându-se pe faptul că, în apatite, cadmiul se găsește sub forma: $Cd_xM_{10}(PO_4)_6X_2$ unde:

M=Ca, Sr, Ba, Pb iar X=F, Cl

Procedeul F.L.Smidth, cunoscut deja, fiind utilizat pentru reducerea (prin calcinare la aproximativ 1000 ^oC) carbonaților și a materiilor organice conținute în minereuri, a fost modificat pentru transformarea cadmiului, care se găsește în apatite, în cadmiu metalic.

Reducerea simultană a proporției de materii organice la mai puțin de 0,01 % și a proporției de cadmiu la mai puțin de 20 ppm a fost realizată prin calcinarea minereului în strat fluidizat la 1150 ^oC într-o atmosferă conținând ~ 0,05 % oxigen. Acest procedeu continuă să fie studiat pentru a-l adapta la diferite calități de fosfați.

Informations Chimie, nr.345, febr.1993, p.66

L.P.

PROCEDEU DE CRACARE A AMESTECULUI DE MATERIALE PLASTICE

Materialele plastice oferă o mare varietate de posibilități de reciclare, de la reutilizarea mecanică la incinerarea cu recuperarea energiei.

Reciclarea chimică, cu recuperarea monomerilor sau a hidrocarburilor rămâne de asemenea o opţiune interesantă dar limitată, datorită naturii chimice foarte variată a principalelor materiale plastice. Firma BP Chemicals, a prezentat, pentru prima oară, la Davos, în 1992, o tehnologie de cracare a amestecului de materiale plastice. Instalaţia de cracare cuprinde un cuptor de piroliză cu strat de nisip fluidizat funcţionând la 400-600 ^{0}C, unde se produce topirea şi cracarea polimerilor. Hidrocarburile lichide sunt condensate în timp ce o mică fracţiune gazoasă compusă din hidrocarburi uşoare şi oxizi de carbon se reciclează după prelevarea unei părţi din care combustia furnizează energia termică a procedeului. Procedeul acceptă diferite materiale plastice: poliolefinice care furnizează hidrocarburi în special lineare, cu masă moleculară cuprinsă între 300 şi 500, polistiren, polietilen tereftalat şi PVC. Metalele se depun parţial pe particolele de nisip din strat, producându-se un reziduu solid sub formă de particole. Se observă de asemenea o uşoară cocsificare.BP Chemical menţionează că procedeul poate fi utilizat într-o instalaţie izolată sau, de preferinţă, lângă o rafinărie sau un complex petrochimic existent. Acest procedeu comportă şi restricţii: logistica de colectare, pretratarea deşeurilor, în tehnologie (trebuie evitată orice poluare cu hidrocarburi), extrapolarea (un program este în curs, s-ar putea să înceapă într-o primă instalaţie industrială în 1996/1997) şi bine înţeles costurile. O instalaţie de 10000-50000 t/an nu poate să fie competitivă în raport cu o rafinărie care tratează 10 mil. t/an. Trebuie deci utilizat un procedeu simplu şi cât se poate de puţin exigent în ceea ce priveşte investiţiile (estimare 20 mil.$ pentru 25000 t/an deşeuri de materiale plastice.

Informations Chimie, nr.346, mar.1993, p.94

L.P.

recenzii

*** Die chemische Industrie und ihre Helfer Ausgabe 1992/93; **Industria chimică şi a auxiliarilor săi, Ediţia 1992/93.** Editura Industrieschau Verlagsgesellschaft mbH, Darmstadt, Germania. Editor: Edition Selka, 582 pag.

Anuarul industriei chimice şi a auxiliarilor săi, împreună cu catalogul fabricanţilor de produse chimice şi comercianţii de specialitate, reprezintă un ghid util, care dă posibilitatea cumpărătorilor să se adreseze celui mai apropiat furnizor sau revînzător.

Precedat de o scurtă introducere, anuarul este împărţit în mai multe părţi distincte şi anume:

G - Anunţuri şi oferte ale unor producători de utilaje şi aparate pentru industria chimică şi produse, care prezintă elemente de noutate.

H - O oglindă a conjuncturii, respectiv un raport sintetic a situaţiei economice a industriei chimice germane (inclusiv din fosta RDG) întocmit de Institutul de consum, piaţă de desfacere din Nürnberg intitulat "Chimia în faţa noilor sectoare ale serviciilor".

Autorul raportului, F.W.Fickel, analizează pe grupe de produse şîi utilizări stadiul industriei chimice germane în anul 1992 comparativ cu 1991, atât din punct de vedere valoric cât şi al volumului producţiei. Se prezintă şi unele date statistice sub formă de tabele.

I - Date tehnice şi noutăţi-prezentarea de utilaje noi ale unor firme constructoare.

K - livrăm industriei chimice - Lista alfabetică a produselor chimice ce se desfac de către fabricanţi.

L - Lista firmelor ce fabrică produse chimice, ordonate în ordinea alfabetică a localităţilor. Se indică numele firmei, adesa, telefonul, telexul, faxul, domeniul de activitate, numele persoanelor, care pot fi contractate.

M - Ghidul produselor ce se oferă spre vânzare, comerţ şi profesiuni. Produsele ce se livrează sunt listate în ordine alfabetică.

Sunt indicate lista furnizorilor, care activează pe teritoriul Germaniei. Produsele chimice sunt divizate pe grupe după cum urmează:

A - produse chimice organice, anorganice şi de bază; B - industria farmaceutică; C - cosmetice, produse pentru îngrijirea corpului, săpunuri, produse de spălare; D - coloranţi, produse pentru vopsire, lacuri, adezivi, chimicale pentru birotică ; E - industria chimică tehnică. Produsele sunt prezentate în ordinea alfabetică cu indicarea firmelor producătoare cu date complete referitoare la adresă.

N - informaţii asupra firmelor din industria chimică în ordinea alfabetică, ordonate după localitate, lanuri şi districte. Sunt indicate date cât mai precise asupra firmelor.

Un astfel de anuar ar trebui întocmit şi pentru întreprinderile din industria chimică din ţara noastră, care ar putea deveni un ghid util ,atât pentru furnizori cât şi pentru cumpărători, care ar avea posibilitatea să se orienteze rapid asupra unor tranzacţii comerciale în condiţiile economiei de piaţă.

C.A.COCIAŞU

DOCUMENTARE

CHIMIE FIZICĂ

Coordinarea şi proprietăţile redox ale Co(II) din reţeaua sitelor moleculare CoAPO-36. S-a examinat cu ajutorul spectroscopiei UV-vis cu reflectanţă difuză interacţiunea moleculelor de apă, amoniac, metanol şi tetrahidrofuran cu ionii de Co(II) din CoAPO-36.
Ionii de Co(II) din CoAPO-36 au geometrie tetraedică. În urma adsorbţiei moleculelor de apă sau amoniac, coordinarea unor ioni de Co(II) se schimbă devenind octaedrică, ceea ce indică o coordinare directă a moleculelor de apă sau amoniac la ionii de Co(II).
Ionii de Co(II) rămaşi îşi modifică lent starea lor electronică prin adsorbţia acestor molecule din apropiere. Adsorbţia moleculelor de metanol şi tetrahidrofuran determină, de asemenea, modificarea coordinării, deşi ele nu sunt coordinate direct la ionii de Co(II). De asemenea, sunt studiate proprietăţile ionilor de Co(II) din CoAPO-36. Încălzindu-se în oxigen la 637 k, Co APO-36, o parte din ionii de Co(II) îşi modifică starea de oxidare la Co(III), care se reduc apoi la Co(II) prin tratare cu hidrogen la 573 k. Mai mult, reducerea ionilor de Co(III) se produce în urma adsorbţiei apei sau amoniacului pe Co APO-36 oxidată, chiar la temperatura camerei. Ionii de Co(III) reacţionează cu toluenul la temperatura camerei şi cu metanolul la 637 k. Ciclul redox al ionilor de Co din Co APO-36 determină de asemenea, ciclul de adsorbţie-desorbţie a moleculelor de NO.

NAKASHIRO, K.; ONO, Y.; Bull.Chem.Soc.Jpn., **66**, nr.1, 1993, p.6

D.B.

Caracterizarea catalizatorilor de Ni suportaţi pe silice prin termodesorbţia programată a hidrogenului adsorbit la temperaturi diferite. Termodesorbţia programată (TPD) a hidrogenului adsorbit la temperaturi diferite şi la o acoperire aproape saturată, s-a utilizat la caracterizarea suprafeţei particulelor de nichel dispersate pe silicagel. Spectrul TPD are două picuri principale la 375 şi 560 k. Al doilea pic are o relaţie funcţională puternică cu greutatea încărcării de nichel şi cu temperatura tratamentului la cald. El descreşte cu încărcarea de metal şi cu creşterea temperaturii tratamentului. Când temperatura absorbţiei se ridică, cantitatea de hidrogen desorbită corespunzătoare celui de al doilea pic creşte; aceasta este mai considerabilă în cazul unor încărcări mai mici de metal. Cele două picuri principale observate sugerează prezenţa a două tipuri de centri activi de adsorbţie pe particulele de nichel. Adsorbţia hidrogenului poate avea loc uşor pe centrii corespunzători primului pic, în timp ce aceasta are loc numai peste o anumită barieră energetică pe centrii corespunzători celui de al doilea pic. Aceasta presupune că cele două tipuri de adsorbţie depind de morfologia suprafeţei particulelor de nichel, care la rândul ei este în funcţie de dimensiunea lor şi de tratamentul termic.

ARAI, M.; SUZUKI, K., NISHIYAMA, Y., Bull.Chem.Soc.Jpn., **66**, nr.1, 1993, p.40

D.B.

Comportarea electrochimică a azobenzen-4, 4'-disulfonamidei la electrodul de grafit pirolitic. În ultimii ani, electrochimia compuşilor azoici a suscitat un interes considerabil datorită capacităţii bacteriilor de a reduce compuşii azoici în special în ficat şi intestin. Articolul prezent descrie comportarea electrochimică a azobenzen-4, 4'-disulfonamidei şi a produsului de oxidare a sulfanilamidei care se presupune că exercită o acţiune bacteriostatică.
Reducerea electrochimică a azobenzen-4, 4'-disulfonamidei (1), un produs de oxidare a sulfanilamidei, s-a studiat la un electrod pirolitic din grafit într-un domeniu larg de pH, de la 3,0 la 10,6 în agenţi de tamponare de tip Britton Robinson, prin tehnici electrochimice şi spectroscopice. S-a găsit că în condiţiile voltametriei ciclice, reducerea cu $2e^-$ şi $2H^+$ a acestor compuşi conduce la hidrazobenzen-4, 4'-disulfonamida ce se caracterizează prin utilizarea spectrelor IR, RMN, de masă şi cu ajutorul punctului de topire. În cazul electrolizei la un potenţial controlat, prezenţa celor două grupe funcţionale atrăgătoare de electroni, $-SO_2NH_2$ s-a găsit că determină diproporţionarea lentă ($K' = 3,29 \cdot 10^{-3}\ s^{-1}$) a hidrazoderivatului şi sulfanilamida s-a constatat că este produsul principal al reducerii. S-a propus un mecanism posibil pentru reducere.

GOYAL, R.N., SRIVASTRAVA, A.K., Bul.Chem.Soc.Jpn., **66**, nr. 1, 1993, p.205

D.B.

Reacţia de metanare a gazului de sinteză. Influenţa temperaturii de calcinare a catalizatorilor pe bază de nichel. Datorită activităţii şi selectivităţii lor mari, catalizatorii pe bază de Ni sunt adesea utilizaţi în reacţia de metanare a gazului de sinteză; totuşi, procedeul bazat pe aceşti catalizatori nu este potrivit pentru situaţia economică actuală. Pentru a mări stabilitatea, s-au studiat trei catalizatori cu conţinut de Ni similar, dar calcinaţi la temperaturi diferite, pentru

reacţia de metanare. Catalizatorul calcinat la temperatura cea mai ridicată (973 K), s-a constatat că este cel mai promiţător deoarece o mare parte din activitatea şi selectivitatea sa se conservă chiar dacă condiţiile de reacţie sunt foarte severe (temperatura=773 K). Catalizatorii calcinaţi la temperaturi joase (393K şi 673 K) sunt iniţial activi, dar se dezactivează după câteva ore de utilizare ilustrând de altfel comportarea generală a catalizatorilor de nichel. Deci, activitatea catalizatorului creşte rapid cu temperatura pretratamentului şi nu s-a observat fenomenul de îmbătrânire chiar nici în condiţii de reacţie severe. Datorită dezactivării foarte rapide a catalizatorilor de Ni calcinaţi la temperaturi joase, la contactul cu gazul de sinteză, nu s-a putut determina exact efectul sulfului asupra activităţii catalitice (o concentraţie de 5 ppm de S determină dezactivarea completă a catalizatorilor). Solidul calcinat la temperatură înaltă are o comportare foarte interesantă, constatându-se că dezactivarea sa în prezenţa sulfului este reversibilă. S-a studiat reacţia de metanare a gazului de sinteză în prezenţa unui catalizator convenţional: nichel/alumină. Dezactivarea catalizatorului este aribuită adesea formării carbonilului de Ni, $Ni(CO)_4$. Unii cercetători presupun că activitatea catalitică este legată de mărimea cristalelor spre exemplu, Van Meerten şi colaboratorii săi care au arătat că formarea $Ni(CO)_4$ în timpul reacţiei, măreşte dimensiunea particulelor, determinând o schimbare continuă a suprafeţei de Ni.

Richarson şi colaboratorii săi consideră că dacă dimensiunea particulelor creşte, gradul de accesibilitate a reactivilor se diminuează cu acelaşi factor.

Rezolvarea problemelor legate de activitatea, stabilitatea termică şi rezistenţa la sulf a catalizatorilor de nichel rămâne dificil de realizat.

Rezultatele obţinute arată că prin calcinarea la temperatură înaltă (973 K) în urma căreia nichelul va avea o structură spinel, se pot obţine catalizatori de nichel mai stabili chiar la temperaturi de reacţie ridicate.

GHAZI, M., BARRAULT, J., Can.J.Chem., **71**, nr. 1, 1993, p.107

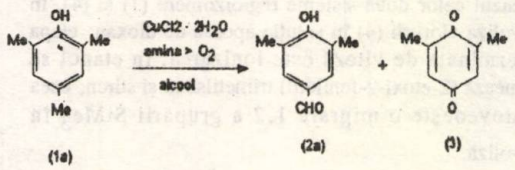
D.B.

CHIMIE ORGANICĂ

Oxidarea 2,4,6-trimetilfenolului cu oxigen molecular catalizată de sistemul de cupru (II)-oximă sau cupru (II)-amină.

2,4,6-Trimetilfenolul se oxidează selectiv la 3,5-dimetil-4-hidroxibenzaldehidă (2a) cu oxigenul molecular în prezenţa catalizatorului, clorură de cupru (II)-oximă sau clorură de cupru (II)-amină în alcool la temperatura camerei. Când în sistemul catalitic este prezentat un acid, se accelerează formarea atât a 2,6-dimetil-p-benzochinonei (3) cât şi a acetatului dialchil al formaldehidei. Compusul (2a) rezultă probabil prin formarea intermediarului chinonmetidic, urmată de adiţia 1,6 repetată a alcoolului la intermediar obţinându-se 4-(alcoximetil)-2, 6-dimetilfenolul (5a) şi apoi acetatul dialchilic a 3,5-dimetil-4-hidroxibenzaldehidei, care se hidrolizează la (2a). Când timpul de reacţie se micşorează, (5a) se izolează cu randament mare. S-au examinat de asemenea, oxidările altor fenoli substituiţi în poziţia para folosindu-se acelaşi sistem catalitic.

Aminele secundare, precum dietilamina sau dipropilamina sunt mai preferabile decât aminele



(1a) (2a) (3)

terţiare pentru obţinerea compusului (2a).

Când se foloseşte ca aditiv, dietilamina, consumul de oxigen creşte odată cu mărirea cantităţii de dietilamină adăugată. Randamentul în (2a) este maxim când se adaugă o cantitate echimoleculară de dietilamină catalizatorului. Folosirea unei cantităţi mai mari de aditiv poate duce la polimerizarea oxidativă a fenolului.

Ca solvent, alcoolii primari determină atât o viteză mare de oxidare cât şi un randament bun, chiar dacă alcoolii au un lanţ alchilic scurt. De fapt, metanolul încetineşte oxidarea datorită capacităţii sale ridicate la de coordinare la cupru (II).

SHIMIZU, M., ş.a., Bull. Chem. Soc.,Jpn., **66**, nr. 1, p.251

D.B.

Efectele siliciului. Efectul din poziţia β în solvoliza derivaţilor 2-feniletilici.

S-au măsurat în diferiţi solvenţi la 25°C, vitezele de solvoliză a derivaţilor 2-aril-2-(trimetilsilil)etilici, $ArCH(SiMe_3)CH_2X$ (4: X=Cl şi $OCOCF_3$, Ar = C_6H_5 şi p-$MeOC_6H_4$). Acest articol descrie atât cinetica cât şi studiile făcute asupra solvolizei trifluoroacetaţilor de 2-fenil- şi 2-(p-metoxifenil)-2-(trimetilsilil)etil (4a-OTEA şi 4b-OTEA) şi a clorurii de 2-fenil-2-trimetilsilil)etil şi discută efectul siliciului din poziţia β în solvoliza compuşilor 1-fenil- şi 2-feniletilici.

În ultimi ani, s-a dat o atenţie mare efectului grupelor silanice în formarea carbocationilor prezentând interes din punct de vedere teoretic şi mecanistic. Compuşii, 4a-Cl, 4a-OTEA şi 4b-OTEA, se prepară prin tratarea alcoolilor corespunzători cu clorură de tionil sau cu anhidridă trifluororacetică.

$ArCHCH_2SiMe_3$ (1) a; Ar = C_6H_5
X b; Ar = p-$MeOC_6H_4$
X=Cl, $OCOCF_3$ (OTEA), OAc

$ArCHCH_2X$
$SiMe_3$ (4)

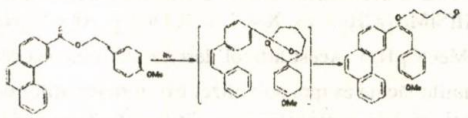
S-a arătat că reactivităţile solvolitice ale compusului Ia-OFTA şi ale derivaţilor p-Me, m-Cl, p-Br, 3,4-dicloro, 3,5-dicloro se corelează cu valorile τ^+, rezultând o valoare $\rho^+ = -3,07$ (coeficientul de corelare, R = 0,997). Efectul substituentului, grupa funcţională, p-MeO, măsurat la acetaţi ($k^{p\text{-}MeO}/k^H$ = 269 pentru 1-OAc), este în acord cu valoarea prevăzută şi în contrast cu valoarea de 2,1 pentru trifuoroacetaţi, ceea ce dovedeşte că sunt implicaţi intermediari distincţi în cazul celor două sisteme regioizomere (1) şi (4). În solvoliza clorurii (4) în soluţie apoasă de dioxan, etapa determinată de viteză este ionizarea; în etanol se formează (2-etoxi-2-feniletil) trimetilsilan şi stiren, ceea ce dovedeşte o migrare 1,2 a grupării $SiMe_3$ în solvoliză.

HUYAKAWA, F, ş.a., Bull.Chem.Soc.Jpn., **66**, nr. 1, 1993, p.153

D.B.

Efectele structurale în cicloadiţia fotochimică a esterilor acizilor fenantren- şi naftalin carboxilici. Mărirea reactivităţii grupei carbonilice esterice prin legături intercromoforice.

Când carboxilatul de 5-(p-metoxifenil)-4-pentenil 3-fenantren(E) se iradiază în amestec de benzen: izopren 9:1, în atmosferă de azot cu lumină cu lungimea de undă de 366 nm, cu o lampă de mercur de presiune înaltă prin perete de sticlă-uraniu, se obţine o aldehidă olefinică cu un randament de 39 % corespunzător unei conversii de 51 %. Reacţia conduce la aldehide olefinice prin cicloadiţia intramoleculară a grupei carbonil esterice la dubla legătură stirenică urmată de scindarea termică a oxetanului rezultat.



Nu s-a detectat adiţia intramoleculară a grupei carbonil între esterii corespunzători şi cromoforii olefelici. S-a discutat creşterea reactivităţii grupei carbonil esterice pe baza studiilor experimentale şi teoretice. Caldwell a propus o metodă de calculare a reactivităţii pentru cicloadiţiile intermoleculare pe baza energiilor de perturbaţie. Aplicarea acestei metode pentru cicloadiţii intermoleculare demonstrează că formare ciclobutanului este mult mai favorizată decât formarea oxetanului

ITOH, H., ş.a. Bull. Chem. Soc. Jpn., **66**, nr. 1, 1993, p.224

D.B.

Sinteza esterilor prin iradiere cu microunde în mediu uscat

Folosind iradierea cu microunde într-un cuptor de uz casnic, în absenţa solventului, la presiune atmosferică, s-au obţinut esteri prin trei metode eficiente şi uşor de realizat. Toate metodele de preparare decurg într-un timp scurt, de cel mult 10 min.

În cazul a doua din metode (esterificarea şi transesterificarea) este necesară îndepărtarea moleculelor polare, volatile (apă sau metanol) care se realizează uşor şi eficient în absenţa solventului şi pe suporturi minerale. La esterificarea în cataliză acidă şi la transesterificarea se foloseşte acid p-toluen sulfonic pur, iar pentru transesterificările în cataliză bazică se utilizează K_2CO_3 în prezenţa unui agent de transfer.

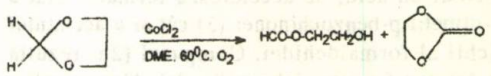
Deci, în acest articol sunt descrise metode simple şi practice de utilizare a cuptoarelor cu microunde de uz casnic nemodificate ca dispozitive de laborator sigure şi comode în vederea obţinerii de esteri. Presiunile ridicate sunt evitate prin efectuarea reacţiilor cu reactivi impregnaţi pe suporturi minerale în mediu uscat sau prin cataliză cu transfer de fază în obsenţa solventului. Sunt puse în joc două tipuri de efecte ale microundelor: (1) deplasarea echilibrului prin evaporarea moleculeor polare volatile (apă sau alcooli) în cazul esterificării; (2) accelerarea reacţiilor anionice în cazul alchilării carboxilaţilor.În măsura în care solvenţii sunt evitaţi nu este necesar să se utilizeze separatoare pentru apă şi aparatură din sticlă etanşă.

Una din principalele limitări ale metodei ce utilizează iradierea cu microunde este în general, dificultatea realizării reacţiilor în condiţii sigure dacă sunt supuse transformării, cantităţii mai mari de produse. Se pare că metoda în condiţii uscate poate realiza aceasta. Astfel, pentru reacţiile la scară mai mare (până la 0,5 mol.), randamentele sunt întotdeauna excelente (96,5 %) pentru alchilarea acetatului cu bromura de n-octil în condiţiile catalizei cu transfer de fază, fără solvent; ele rămân foarte acceptabile (aproximativ 80 %) şi în cazul transesterificărilor în cataliză acidă şi bazică precum şi în cazul esterificărilor.

LOUPY, A., ş.a., Can.J.Chem., **71**, nr. 1, 1993, p.90

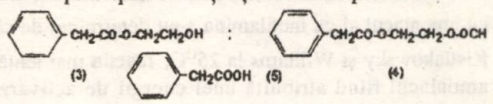
D.B.

Oxidarea 1,3-dioxolanilor substituiţi în poziţia a doua cu oxigen molecular catalizată de Co(II). Prin oxidarea 1,3-dioxilanilor 2-substituiţi, efectuată în 1,2-dimetoxietan şi catalizată de clorura de Co(II), se obţin esteri formici şi acizi cu randamente ridicate. Prin tratarea 1,3-dioxolanului cu oxigen atmosferic în 1,2-dimetoxietan conţinând o cantitate catalitică de clorură de cobalt (II) anhidră timp de 24 h la 60°C, se obţine



monoforminat de etilglicol (61 %) şi carbonat de etilenă (10 %).

Când se oxidează acetalul etilenic al fenilacetaldehidei în condiţii similare, benzoatul de etilglicol (3) nu este produsul principal. Se obţin şi alte două produse.



În acest caz, oxidarea se realizează ca o verificare şi în 1,4-dioxan, deoarece formarea produselor (4 şi 5) este neaşteptată.

S-a găsit că produsele (4 şi 5) sunt produsele principale după 42 h de reacţie la 85-90^{0}C. Acest rezultat indică clar că atomul de carbon în plus al compusului (4) nu provine de la DME.

Cercetarea s-a focalizat în vederea determinării condiţiilor optime de reacţie prin obţinerea unor randamente ridicate în produsele (4) şi (5) şi folosirea unor condiţii optime la oxidarea unor 1,3-dioxalanilor 2-substituiţi la formiaţii corespunzători şi la acizi.

S-a găsit că prezenţa unor cantităţi catalitice de clorură de zinc măreşte viteza de oxidare la esterul glicolic.

S-a propus un mecanism radicalic implicând un superoxid de cobalt şi esterificarea alcoolului şi acidului.

LI, PEI; ALPER, H.; Can.J.Chem., **71**, nr. 1, 1993, p.84

D.B.

CHIMIE ANALITICĂ

Studierea cu ajutorul spectrelor RMN-^{19}F şi RMN-^{1}H a legăturilor de hidrogen intermoleculare dintre fenoli şi fluoroalcalini în soluţie.

S-a constatat că se formează legături de hidrogen intermoleculare între atomul de fluor legat de carbon şi gruparea hidroxil numai în unele structuri cristaline. În articolele anterioare s-a sugerat indirect că se formează legături intramoleculare de hidrogen între atomul de fluor al anionului 2- sau 3-fluoro-4-nitrofenolat şi gruparea hidroxil din α-ciclodextrină care există şi în soluţie. În acest articol se raportează prezenţa legăturilor de hidrogen intermoleculare C-F..H-O în soluţie de $CDCl_3$ confirmată prin spectroscopia RMN-^{1}H. Pentru a se confirma existenţa legăturii C-F...H-O, s-au examinat modificările deplasărilor chimice în spectrul RMN-^{1}H, ştiindu-se că prezenţa legăturilor de hidrogen intramoleculare determină deplasări spre câmp mai slab, în două sisteme: deplasarile semnalului în spectrul RMN-^{1}H a protonului hidroxilic al p-clorofenolului (p-CP) la adăugarea fluorohexanului (FCy) şi/sau ciclohexanului (Cy) şi deplasarea semnalului din spectrul RMN-^{19} F al FCy la adăugarea fenolului şi/sau toluenului. Se observă o invers proporţionalitate între raportul molar (FCy/p-CP) şi deplasarea semnalului în RMN-^{1}H şi nu se constată în modificări în spectru când se utilizează Cy. În spectrul RMN-^{19}F se constată modificări doar atunci când se adaugă fenol. Cea mai potrivită explicaţie a acestor constatări este posibilitatea formării legăturilor de hidrogen intermoleculare C-F...H-O. Prin utilizarea valorii pka ca indice al capacităţii formării legăturii de hidrogen, s-a cercetat relaţia dintre tăria legăturii de hidrogen şi deplasarea semnalului, spre exemplu, modificările induse în spectrul RMN-^{19} F al FCy la adăugarea diferiţilor fenoli substituiţi.

SHIBAKAMI, M.: SEKIYA, A, Bull.Chem.Soc.Jpn., **66**, nr. 1, 1993, p.315

D.B.

Metoda schimbului ionic/absorbţie atomică pentru măsurarea concentraţiilor micromolare de ioni de calciu şi magneziu.

Se descrie metoda cantitativă de schimb ionic/absorbţie atomică care permite măsurarea concentraţiei de ioni de calciu şi magneziu liberi (hidrataţi) în soluţie, în concentraţii micromoleculare. Se pompează soluţii de probe într-o microcoloană care conţine o răşină schimbătoare cationică de tip acid puternic până când se realizează echilibrul dintre răşină şi soluţie. După îndepărtarea soluţiei interstiţiale mai întâi cu aer, apoi cu apă, ionii metalici adsorbiţi se eluează din răşină cu acid azotic direct într-un spectrometru de adsorbţie atomică.Într-un electrolit în concentraţie de 0,1 M, raport molar 1:1, în caz, KNO_3, cantitatea de ioni metalici adsorbiţi pe răşină este direct proporţională cu concentraţia ionilor metalici din soluţie, concentraţii ce variază între $1,25\cdot10^{-5}$ mol/l şi $5\cdot10^{-5}$ mol/l. Se compară selectivităţile pentru atomii de calciu şi magneziu liberi în prezenţa liganzilor, precum citratul şi fosfatul, cu valorile calculate.

Curbele de calibrare sunt liniare pentru ionii de Ca^{2+} şi Mg^{2+} în domeniul de concentraţii ce variază între $1,25\cdot10^{-5}$ mol/l şi $5\cdot10^{-5}$ mol/l atunci când se foloseşte ca electrolit soluţie de KNO_3 0,1M. Pentru toate soluţiile, se reglează pH-ul la 5,2±1 folosindu-se cantităţi mici de KOH sau HNO_3. Avantajele metodei schimbului ionic sunt două: unul este legat de faptul că răşina nu este afectată de prezenţa unor cantităţi mici de soluţii neionice din soluţia de probă, iar celălalt îl constituie obţinerea atât a unei sensibilităţi mari, cât şi a unei selectivităţi ridicate.

Principalul dezavantaj este că soluţia de probă trebuie să conţină o cantitate suficient de mare de electrolit ce posedă un cation monovalent astfel încât la echilibru, coloana să aibă mai puţin de 1 % din centrii de schimb ocupaţi cu ioni de calciu sau magneziu.

HEWAVITHARANA, A.K.; KRATOCHVIL, B; Can.J.Chem., **71**, nr. 1, 1993, p.17

L.P.

Studierea spectrofotometrică şi calorimetrică a complecşilor cloruraţi ai Ni(II) în acetonitril.

S-a studiat echilibrul complexării nichelului (II) cu ionii de clorură de acetonitril prin spectrofotometrie şi calorimetrie la 25°C. S-a constatat că se formează patru complecşi mononucleari, $[NiIICln]^{(2-n)+}$, unde n =1-4 şi s-au determinat constantele lor de formare, entropiile şi entalpiile. Spectrele electronice ale complecşilor prezintă atât benzi corespunzătoare transferului de sarcină (CT) la 230-350 nm, cât şi benzi corespunzătoare tranziţiei d-d (320-840 nm). Aceste spectre indică o geometrie a coordinării octaedrică pentru complecşii, $[Ni(MeCN0_6]^{2+}$, $[NiCl(MeCN)_5]^{+}$, $[NiCl_2(MeCN)_2]$ şi una tetraedrică pentru complecşii, $[NiCl_3(MeCN)]$, $[NiCl4]^{2-}$.

Complexul tetracloronichelat (II) este mai puţin stabil şi formarea lui este mai endotermă decât a complecşilor analogi de cupru (II) şi de zinc (II). Pentru aceste sisteme metalice, reacţiile generale de complexare sunt mai favorizate şi mai exoterme în MeCN decât în N, N-dimetilformamidă, unde are loc o solvatare mult mai slabă a ionilor metalelor grele. Spectrul electronic al ionilor de Ni^{2+} solvataţi prezintă o bandă de absorbţie slabă la 363 nm şi o bandă largă şi intensă la 580 nm, aspect ce este caracteristic pentru o înconjurare octaedrică a atomului de Ni central.

Aceasta corespunde cu structura propusă pentru cristalul solvatat, $[Ni(MeCN)_6][ZnCl_4]$, în care ionii de nichel solvataţi formează un octaedru aproape regulat cu unghiuri medii Ni-N-C de 172°. Spectrele electronice ale complecşilor mono- şi dicloruraţi sunt similare, dar având benzile corespunzătoare tranziţiei d-d deplasate spre roşu (deplasare mai puternică în cazul complecşilor dicloruraţi).

Rezultă că aceşti complecşi sunt octaedrici, pe de altă parte, complecşii tri- şi tetracloruraţi prezintă benzi de absorbţie mult mai intense la lungimi de undă de peste 600-700 nm, ceea ce dovedeşte că geometria lor este tetraedrică.

SUZUKI, H., ISHIGURO, S. , Bull.Chem.Soc.Jpn., **66**, nr. 1, 1993, p.83

D.B.

CHIMIE ANORGANICĂ

Sistemul trifluorură de bor-bază: aplicarea modelului de coordinare.

S-a analizat mecanisul de reacţie dintre trifluorura de bor şi amine, eteri dialchilici şi piridină facându-se apel la modelul de coordinare. Acest model este testat matematic prin realizarea de simulări cinetice, însoţite de calcularea structurilor intermediarilor stabiliţi şi prin metoda Gaussian-86. Simulările cinetice se fac cu ajutorul algoritmului Runge-Kutta de ordinul 4 şi se trasează variaţia concentraţiei în funcţie de timp pentru reacţia dintre NH_3 şi BF_3, în raport molar 1:1; se efectuează similar şi pentru sistemul BF_3 şi $MeNH_2$. Constantele de viteză experimentale pentru reacţia BF_3 cu amoniacul şi cu metilamina s-au determinat de către Kistiakowsky şi Williams la 25°C, reacţia mai lentă cu amoniacul fiind atribuită unei energii de activare ce variază de la 8 kJ pentru amoniac la aproape zero pentru aminele mai grele; totuşi, energiile de activare nu pot fi confirmate experimental.

Analizarea sistemului NH_3-BF_3 cu ajutorul modelului de coordinare începe prin considerarea tuturor interacţiunilor posibile dintre atomii moleculei de amoniac şi cei ai trifluorurii de bor, dintre care cele mai puternice par a fi B—N, H—N şi H—F. Modelul este tolerant cu numere de coordinare mai mari decât cel care indică interacţiunile dintre reactanţi şi intermediari, dar intermediarii slab legaţi se descompun rapid şi în consecinţă, efectul lor poate fi neglijat. Pasul P(x,c) se construieşte după alegerea unui set minim de numere de coordinare pentru sistemul NH_3-BF_3, spre exemplu B(3)B(4)N(3)N(4)F(1)F(2)H(1)H(2) şi acest set minim de numere de coordinare se utilizează pentru toate sistemele, BF_3-bază cu excepţia piridinei unde N(2)N(3) este mai corespunzător şi la eterii dialchilici unde se foloseşte 0(2)0(3). Formarea legăturilor B-N, H—N şi H—F în sistemul NH_3-BF_3 este un exemplu pentru pasul P(3, 1).

Analizarea mecanismelor de reacţie, incluzând calcularea curbelor de variaţie a concentraţiei în timp, s-a efectuat pentru următoarele sisteme : NH_3-BF_3, $MeNH_2$-BF_3, Me_2O-Et_2O-BF_3, Me_2O-Et_2O:BF_3, piridină-BF_3, piridină-Me_2N-BF_3, F_3B:N-N:BF_3 şi (N-N)BF^{+}_{2}

QU, X.; WALLACE, R.; JANZEN, A.F.; Can.J.Chem., **71**, nr. 1, 1993, p.51

D.B.

PETROCHIMIE

Metanul. Două căi semnificative de valorificare chimică.

De acelaşi ordin de mărime ca şi ţiteiul brut, rezervele de metan se cifrează la aproximativ 142 trilioane m^3. El constituie pentru viitor o resursă considerabilă de hidrocarburi în scopuri energetice şi chimice. Două echipe independente de cercetători şi-au publicat studiile legate de o metodă importantă în chimia C1.Primul grup de cercetători (Roy A.Periana, ş.a. de la Catalytica Inc., Mountain View, Cal.) muncind la un proiect comun cu Mitsubishi Oil Co., au pus la punct un ciclu catalitic în fază omogenă permiţând transformarea directă a metanului în metanol, intermediarul fiind bisulfatul de metil, folosindu-se drept catalizator săruri de mercur (II). Condiţiile de operare sunt blânde, 180°C.

Acidul sulfuric joacă rolul de transportor de oxigen. Reacţia conduce la o selectivitate de aproximativ 85 % pentru o conversie a metanului de 50 % (randamentul este de 43 %), principalul produs secundar fiind CO_2.

Autorii presupun că responsabil de funcţionalizarea metanului este cationul solvatat, $Hg(OSO_3H)^+$ produs prin autoionizarea bisulfatului de mercur.

Un alt studiu a fost realizat de D.A.Hickman (Dow Chemical) şi L.D.Schmidt de la Universitatea din Minesota şi constă în obţinerea gazului de sinteză printr-o metodă catalitică. Utilizându-se suprefeţele acoperite de Pt şi Rh (aceasta din urmă fiind cel mai eficace), autorii au obţinut gazul de sinteză corespunzător reacţiei $CH_4+0,5O_2 = CO + 2H_2$ cu o selectivitate mai mare de 90 % pentru cele două produse, pentru timpi de contact extrem de scurţi (10^{-3} s). Autorii au explicat rezultatele printr-un mecanism cu două etape: adsorbţia metanului pe suprafaţă cu de hidrogenarea totală şi apoi oxidarea şi desorbţia carbonului sub formă de CO.

Aceste condiţii par favorabile pentru instalaţii industriale de conversie catalitică în condiţii speciale.

Information Chemie, nr. 346, martie 1993, p.189

D.B.

DIVERSE

Apele poluate. O sursă de fosfor? Apele poluate industriale, precum şi cele urbane conţin cantităţi importante de fosfaţi şi de ioni de amoniu. Aceşti fosfaţi şi acest azot constituie o sursă de materii prime ce nu sunt valorificate integral. Societatea japoneză Unitika Ltd. a dezvoltat un procedeu Phosnix, vizând recuperarea acestor elemente din apele poluate.

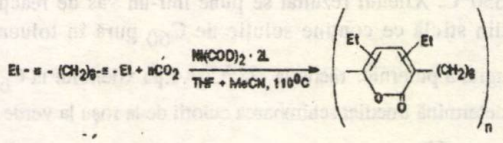
Principiul metodei se bazează pe precipitarea fosfatului dublu de magneziu şi amoniu. Cu un raport Mg:P de 1,3 şi cu un conţinut de amoniu de 300 mg/l, se poate elimina la pH 9 până la 95 % din conţinutul de fosfor din apele poluate prin cristalizarea sării duble, $MgNH_4(PO_4)$ care este practic insolubilă şi nehigroscopică în aceste condiţii. Sarea dublă poate fi utilizată ca îngraşământ binar (N,P).

Information Chemie, nr. 345, februarie, 1993, p. 108

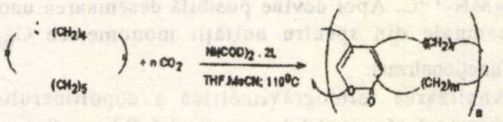
D.B.

Copolimerizarea CO_2. S-a descoperit o cale interesantă de utilizare a CO_2 drept comonomer pentru sinteza de polimeri, de către un grup de chimişti japonezi, Tetsuo Tsuda, Ken-ichi Maruta şi Yukie Kitaike de la Universitatea Kyoto din Japonia. Ei au obţinut o efecienţă mare la copolimerizarea CO_2 cu diine aciclice şi ciclice, care nusuferă imediat o ciclizare intramoleculară, folosind catalizatori de nichel (o), în vederea producerii unei clase noi de polimeri, poli 2-pirone.

Aceşti cercetători au tratat 3,11-tetradecadiina (1) cu CO_2 sub presiune într-un amestec de solvenţi, THE-MeCN la 110°C în prezenţa Ni(o) drept catalizator şi au obţinut copolimerul (2) prin concentrarea amestecului de reacţie în vid urmată de precipitare cu eter. Aceşti copolimeri sunt substanţe solide de la galben pal la brun, solubile în eter, benzen şi hexan. Copolimerii prezintă în spectrele IR şi RMN-^{1}H, semnalele caracteristice ciclului 2-pironic



Conform cu aceşti chimişti, 1,7-ciclotridecadiină (3), o diină ciclică, suferă de asemenea o copolimerizare alternativă, uşoară cu CO_2 conducând la poli 2-pirona (4). Aceşti copolimeri sunt pulberi albe cu o solubilitate similară cu cea a copolimerilor (2).



Aceşti cercetători pretind că aceşti polimeri sunt primele exemple de copolimerizare alternativă a CO_2 cu hidrocarburi nesaturate şi care de asemenea implică formarea de legături C-C. Studiul lor arată că se pot prepara extraordinar de multe poli-2-pirone prin modificarea structurii diinelor.

Preparările, caracterizările şi reacţiile ce utilizează diferiţi reactivi chimici ai ciclului 2-pironic vor fi studii viitoare interesante.

J.Sci.Ind.Res., **51**, nr. 10, 1992, p.825

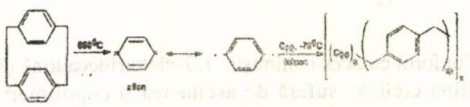
D.B.

Primul copolimer sintetizat conţinând C_{60}. Douglas A. Loy şi Roger A.Assink de la Departamentul Ştiinţei combustibililor şi Departamentul "Chimie-fizică şi proprietăţile mecanice ale polimerilor" de la Sandia National Laboratories, Albuquerque, NM, au folosit un proces radicalic în vederea sintetizării primului copolimer ce conţine fulerene, C_{60} drept unul dintre monomeri. Cercetarea confirmă presupunerile anterioare că se poate utiliza un mecanism radicalic pentru copolimerizarea C_{60} în vederea producerii materialelor reticulate.

Loy şi Assink au efectuat reacţia dintre C_{60} şi xilen în vederea obţinerii copolimerului C_{60} -p-xilen, un compus insolubil brun.

Cerectătorii de la Sir Pont şi de la "Canada's National Research Council" pretind că C_{60} reacţionează cu radicali benzilici formând fulerene polibenzilate. Loy şi Asslink au argumentat că substituţia speciilor diradicalice permite moleculelor C_{60} să se lege împreună, rezultând un material polimeric. Xilenul, într-una din formele sale de rezonanţă care este un radical analog al radicalului benzilic, se prepară uşor prin termoliza paraciclofanului. Se cunoaşte că xilenul reacţionează cu el însuşi formând poli p-xilen.

Copolimerizarea C_{60}-xilen se realizează prin sublimarea paraciclofanului într-un cuptor tubular la 650°C. Xilenul rezultat se pune într-un vas de reacţie din sticlă ce conţine soluţie de C_{60} pură în toluen, agitată puternic, răcită la -78°C. Adiţia xilenului la C_{60} determină imediat schimbarea culorii de la roşu la verde.



Când soluţia se încălzeşte la temperatura camerei, se formează un precipitat brun. Acest precipitat insolubil se spală, se usucă şi se caracterizează prin spectroscopia RMN-^{13}C. Apoi devine posibilă desemnarea unor semnale din spectru unităţii monomerice C_{60} funcţionalizată.

Analizarea termogravimetrică a copolimerului sugerează că materialul este reticulat. Prin analiză s-a obţinut un raport xilen/C_{60} în copolimer de 3,4:1. Deşi rezultatele arată că poate fi utilizat un proces radicalic la generarea de materiale polimerice din compuşi fulerenici, dificultăţile reale ale acestui proces vor limita extinderea lui la adiţii radicalice care să aibă loc, astfel încât să se poată prepara polimeri solubili pe bază de C_{60}.

J.Sci.Ind.Res., **51**, nr. 11, 1992, p.902

D.B.

Hidrocarburile prefluorurate. Durate de viaţă extrem de lungi.

Extrem de stabile şi foarte inerte din punct de chimic, hidrocarburile perfluorurate, care sunt de origine umană, pot să pună probleme legate de acumularea lor în timp. Trebuie avută o idee despre durata lor de viaţă în atmosferă şi despre reacţiile susceptibile care provoacă degradarea lor. Un grup de cercetători de la "National Oceanic and Atmospheric Administration" (laboratorul de aeronomie, Boulder Co) a studiat din nou anumite produse ţinând cont de cinci mecanisme de degradare posibile: fotoliza în prezenţa razei Lyman-α de 121,6 nm, reacţia cu atomii de oxigen şi hidrogen, reacţia cu OH, descompunerea prin termoliză sau prin reacţia la temperatură înaltă. CF_4, un produs secundar, relativ abundent în industria aluminiului, are durata de viaţă cea mai lungă, estimată la 25000-50000 ani; omologul său superior C_2F_6 are o durată de viaţă ceva mai scurtă (aprox. 10000 ani) datorită posibilităţii ruperii la nivelul legăturii C-C. Duratele de viaţă a altor hidrocarburi perfluorurate studiate variază între 300 ani şi mai mult de 4000 de ani (spre exemplu, de la 380 la 640 de ani pentru CF_3Cl, de la 1100-1700 ani pentru CF_3CF_2Cl şi de la 90 la 300 ani pentru CF_2ClCF_2Cl). Prin calcule s-a ajuns la concluzia că SF_6 are o durată de viaţă extrem de lungă (produs utilizat în mod curent la transformatorii electrici) şi mecanismul său de degradare se bazează în principal pe o reacţie cu electronii din mezosferă. Toate aceste gaze ce contribuie la efectul de seră trebuie avute în vedere şi trebuie în consecinţă să se prevadă consecinţele posibile datorită acumulării lor în atmosferă.

Informations Chimie, nr. 346, martie 1993, p.191

D.B.

REVISTA DE CHIMIE

Redacţia: CHIMINFORM DATA S.A., Bucureşti, Calea Plevnei 139, sector VI, 77131, C.P. 12-202,
telefon 637 25 93 sau 637 65 00 int 21,
cont virament 301.45.07.01, cont valută 472101600680, B.C. Română, filiala sector VI
cod fiscal 434344
Grafica: C. Gherase; corectura: Amelia Constantinescu
Editare computerizată : CHIMINFORM DATA S.A.

Abonamente şi comenzi din ţară şi străinătate se primesc pe adresa redacţiei

„ICEPALV" S.A.

INSTITUTUL DE CERCETĂRI PENTRU PROTECTII ANTICOROZIVE, LACURI ŞI VOPSELE

STR. THEODOR PALLADY 49 A - 74595 - BUCUREŞTI 57 - SECTOR 3 - ROMANIA

TELEFON: 30.67.30; 30.57.30

TELEX: 10756 FAX: 30.25.95

ÎNREGISTRAT REGISTRU COMERŢ J/40/2266/1992 - CONT 30.14.3.14.01 BANCA COMERCIALĂ FILIALA MUNICIPIULUI BUCUREŞTI

DECLARAŢIA

privind politica de calitate a ICEPALV S.A.

Realizarea calităţii înseamnă, cu precădere, a răspunde întotdeauna şi cât mai bine exigenţelor utilizatorilor.

Calitatea caracterizează o unitate dinamică şi competitivă. Calitatea nu este un eveniment întâmplător, ci o construcţie realizată cu răbdare şi perseverenţă, plecînd de la o structură a cărei soliditate trebuie să fie asigurată mereu. În acest scop, deviza fiecărui compartiment, care participă la realizarea unui produs sau serviciu contractat, este să satisfacă fără deosebire exigenţele beneficiarilor externi şi interni.

Obiectivele ICEPALV S.A. sunt :

- Să realizeze cercetări de înalt profesionalism, ţinând seama de cerinţele esenţiale privind sănătatea şi securitatea oamenilor şi a protecţiei mediului înconjurător.
- Să satisfacă cerinţele exprimate de clienţii săi şi să vină în întâmpinarea celor pe care nu au ştiut să le enunţe încă.
- Să genereze o transformare înaltă a resurselor sale în cercetări produse şi servicii utile, vizând obţinerea unor profituri cât mai bune şi solide ale clienţilor săi şi prin aceasta ale sale.

Traducerea în viaţă a acestei politici reclamă din partea personalului ICEPALV S.A., indiferent de poziţia pe care o ocupă, să se concentreze asupra metodelor de prevenire, făcând "bine din prima dată" pentru a crea o cale viabilă "excelenţei" şi să permanentizeze politica îmbunătăţirii necontenite.

Managementul calităţii totale este o deviză a conducerii ICEPALV S.A., care se bizuie pe o transparenţă a activităţilor ce influenţează calitatea produselor şi serviciilor pe care le oferă, fiind o garanţie a imaginii noastre de marcă şi a reputaţiei noastre.

Preşedinte Director General,
ing. Mihai Motoiu

„ICEPALV" S.A.

INSTITUTUL DE CERCETĂRI PENTRU PROTECTII ANTICOROZIVE, LACURI ŞI VOPSELE

STR. THEODOR PALLADY 49 A - 74595 - BUCUREŞTI 57 - SECTOR 3 - ROMANIA
TELEFON: 30.67.30; 30.57.30
TELEX: 10756 FAX: 30.25.95

ÎNREGISTRAT REGISTRU COMERŢ J/40/2266/1992 - CONT 30.14.3.14.01 BANCA COMERCIALĂ FILIALA MUNICIPIULUI BUCUREŞTI

DECLARAŢIA

privind politica referitoare la calitate a laboratorului de încercări acreditat

Ca Institut de cercetare de specialitate, obiectivele laboratorului nostru acreditat pentru încercări sunt acelea de a oferi garanţia că rezultatele testelor efectuate de noi prezintă încrederea pe care o doresc clienţii noştri, în condiţiile respectării exigenţelor standardelor europene din seria EN 45.000 şi cu precădere EN 45.001.

În acest scop, sistemul calităţii acestui laborator vizează ca activitatea depusă să fie în permanenţă imparţială, independentă şi integră.

Vom acţiona ca activitatea pe această linie, ca şi personalul care o efectuează, să nu fie supuse la presiuni comerciale, financiare sau de altă natură capabile să influenţeze judecata tehnică.

Vom veghea ca asupra încercărilor şi rezultatelor acestora să fie exclusă influenţa persoanelor şi/sau organizaţiilor care nu efectuează proba.

Vom preveni să nu fie periclitată încrederea acordată activităţii de încercări, prin separarea responsabilităţilor pe care unităţile tehnice ale laboratorului acreditat le-ar putea avea pe linia efectuării altor activităţi referitoare la cercetarea-dezvoltarea, execuţia sau vânzarea produselor proprii sau altor produse pentru care se efectuează încercări.

Garanţia acestei politici se manifestă prin hotărârea noastră ca remunerarea personalului, care efectuează încercări, să nu depindă de cantitatea şi/sau rezultatele încercărilor, ci numai de calitatea prestaţiei efectuate în raport cu cerinţele aplicabile.

În acest fel înţelegem că prin sistemul de organizare şi modul de funcţionare, să ne încadrăm în reglementările enunţate privind activitatea laboratoarelor de încercări şi să asigurăm păstrarea confidenţialităţii asupra rezultatelor obţinute.

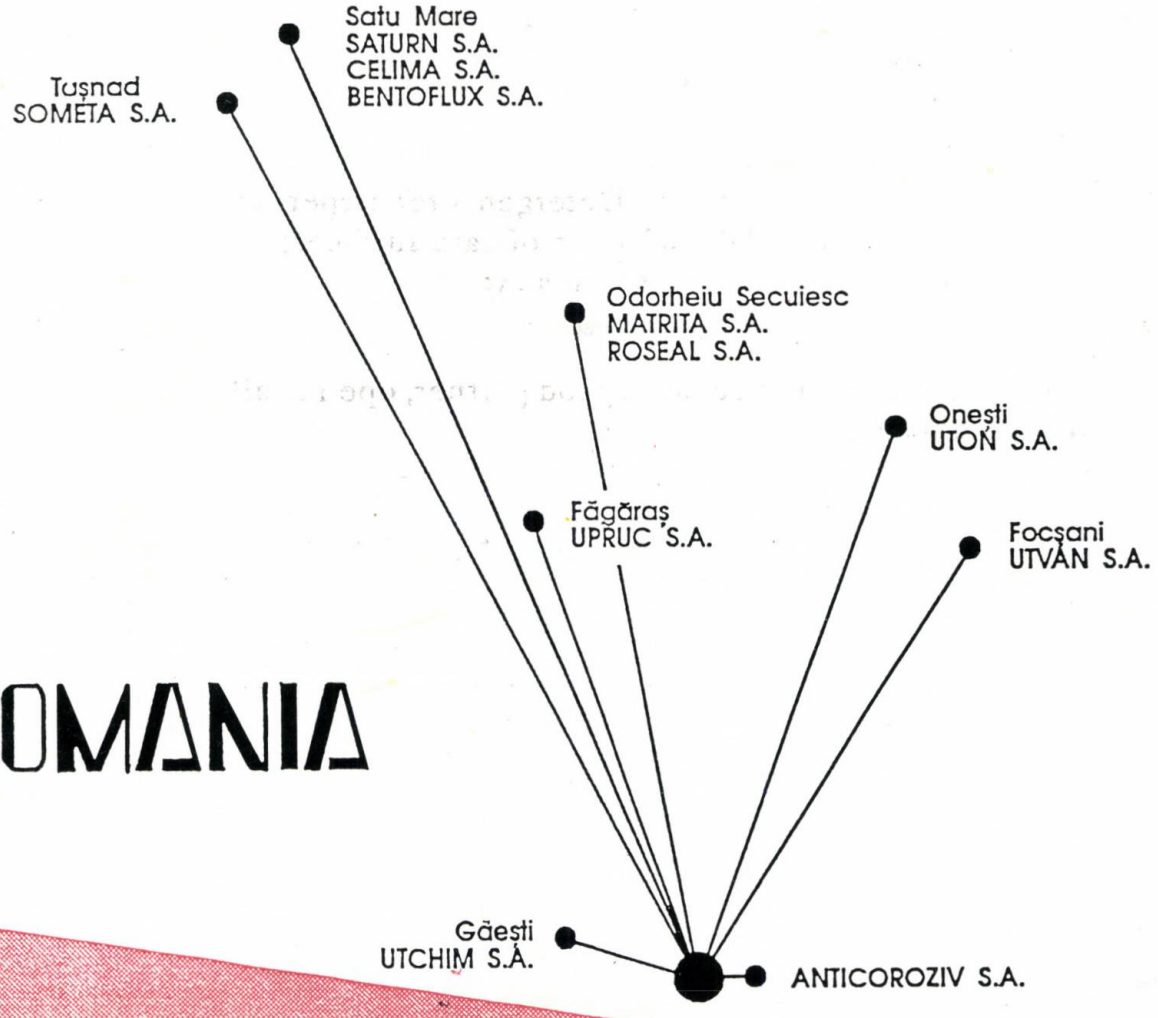
Preşedinte Director General
ing. Mihai Motoiu

SOMUC S.A.

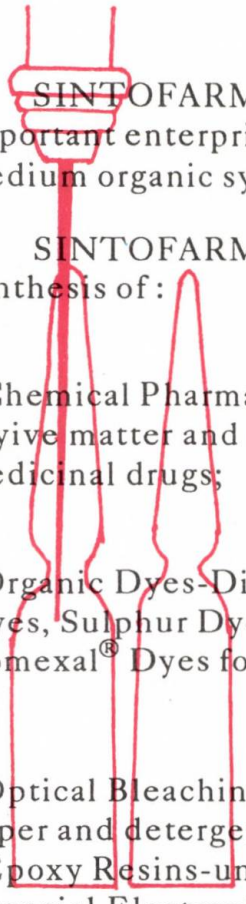
SOCIETATEA COMERCIALĂ SOMUC S.A.

REGISTRUL COMERȚULUI J40/351/1991

Un grup de producători experimentați, asociați ai firmei SOMUC S.A. București, în producerea și desfacerea de utilaje și echipamente pentru industria chimică, petrochimică și alimentară, vă propune o gamă largă de servicii.
Punem la dispoziția dv. întregul ansamblu al posibilităților noastre.
Produsele noastre au fost solicitate și achiziționate în vederea realizării unor investiții în Germania, CSI, Mexic, Turcia, Egipt, Iran, Irak, Pakistan, China, Ceho-Slovacia, Bulgaria etc.
Oferta noastră cuprinde o gamă largă de produse executate atit în concepție proprie, cît și după documentații tehnice furnizate de beneficiar.



BUCURESTI - SOMUC S.A.
Bd. Th. Palladi nr. 313; sector 3; cod 74584
Telefon: 6305420 Fax: 3129075 Telex: 11607



SINTOFARM S.A. is one of the most important enterprises in the field of fine and medium organic synthesis in Romania.

SINTOFARM S.A. is specialized in the synthesis of :

- Chemical Pharmaceutical Products-acyive matter and conditioned medicinal drugs;

- Organic Dyes-Direct Dyes, Acid Fast Dyes, Sulphur Dyes, Fat Soluble Dyes, Romexal® Dyes for Eloxated Aluminium;

- Optical Bleaching Agents for the textile, paper and detergent industries;
- Epoxy Resins-under trade name Dinox.®
- Special Electroplating chemicals;

- Light Duty Liquid Concentrated Detergents for carpets and upholstery for cleaning and disinfection of hard surfaces;
- Auxiliaries for leather and textile industry;

Our Society wants to become a good partner, open to all kind of co-operation;

SINTOFARM S.A. is receptive to the requests and Suggestions of our partners.

SINTOFARM S.A.

Str. Ziduri Intre Vii, nr. 22

72293 BUCURESTI, 2

Tel : 635.05.40 / 635.02.40

Fax : 635.17.15

Tlx : 011580

1993 JUL 29